



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

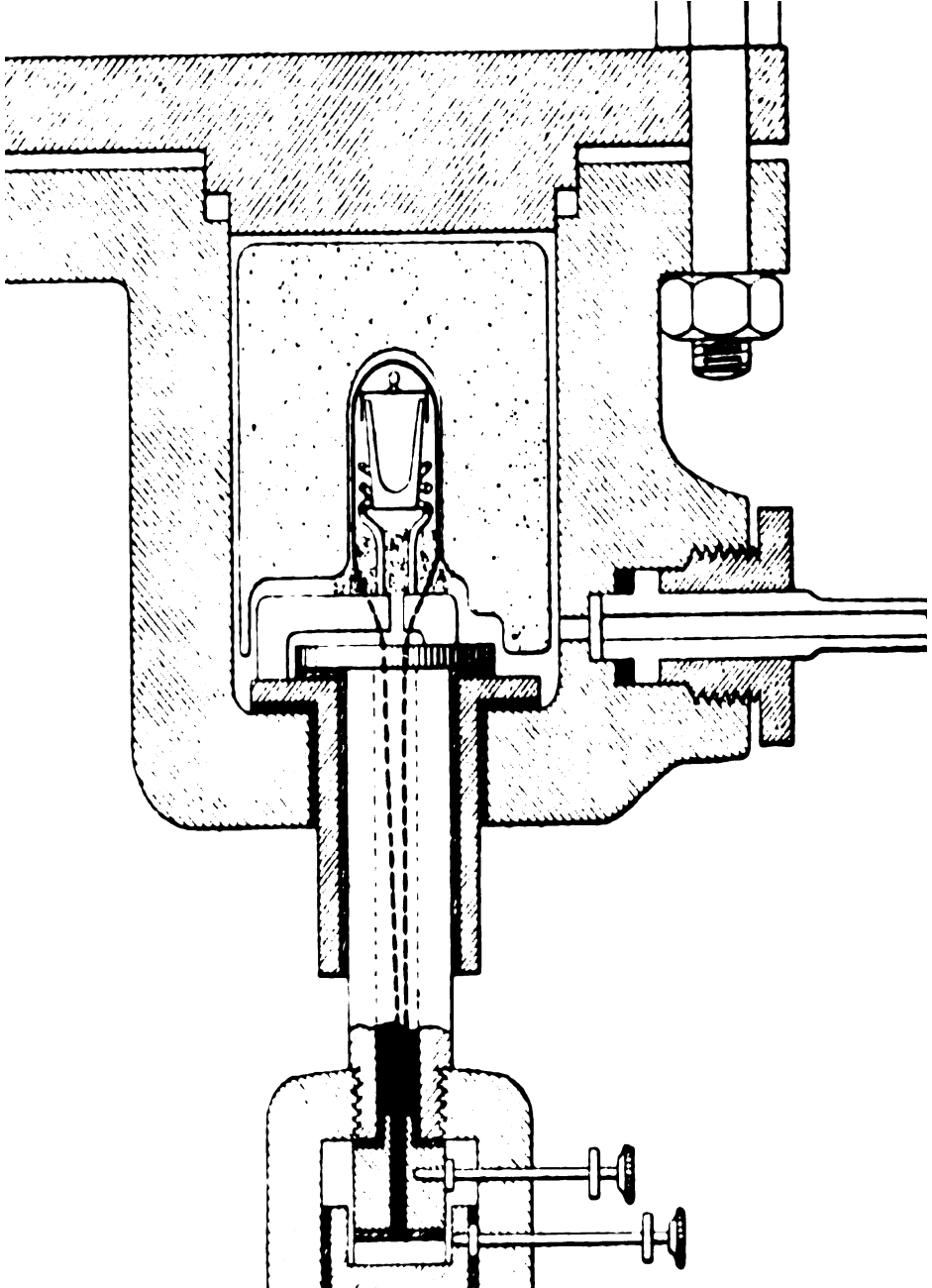
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Bulletin de la
Société chimique de Paris
Société chimique de Paris

BOSTON
MEDICAL LIBRARY
8 THE FENWAY

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.)

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, FAUCONNIER,
FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, ROCQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER.
TH. SCHNEIDER, VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS .

MM. AUGER, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, A. BUISINE,
P. BUISINE, R. CAMBIER, P. CHAUTARD, CH. CLOEZ, A. COMBES, E. EHRLICH,
LESPIEAU, F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE.

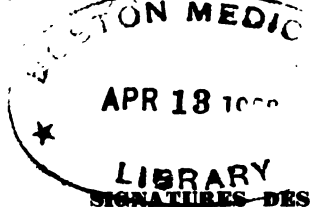
Secrétaires de la Rédaction : MM. HANRIOT et BÉHAL.

ANNÉE 1893

TROISIÈME SÉRIE. — TOME IX.

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1893



SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. ADAM.....	P. A.	MM. AD. FAUCONNIER ..	AD. F.
A. AUGER.....	A. A.	A. FERNBACH.....	A. FB.
G. DE BECHI.....	G. DE B	P. FREUNDLER	P. F.
L. BOURGEOIS.....	L. B.	CH. FRIEDEL.....	CH. F.
L. BOUVEAULT	L. BV.	E. GRIMAU.....	E. GR.
E. BRUN... ..	E. BR.	LKSPIEAU.....	L.
A. BUISINE.....	A. B.	F. REVERDIN	F. R.
R. CAMBIER.....	R. C.	X. ROCQUES.....	X. R.
P. CHAUTARD.....	P. C.	O. SAINT-PIERRE..	O. S. P.
CH. CLOEZ.....	CH. C.	TH. SCHNEIDER....	T. S.
A. DESOREZ.....	A. D.	ED. WILLM.....	ED. W.
KHRMANN.....	E.		

APR 13 1900

ABBREVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Journal de Pharmacie et de Chimie.	Journ. de Ph. et de Ch.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie.	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie	Journ. f. prakt. Ch.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon- tologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
Chemical News	Chem. N.
American chemical Journal.	Am. Journ.
American Journal of science	Am. J. of. sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

APR 18 1899

★
EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 7 DÉCEMBRE 1892.

Présidence de M. ADRIAN.

M. DE BOISSIEU dépose un pli cacheté.

Sont nommés membres de la société :

MM. TRIPIER et VARENNE.

M. COLSON demande que pour préciser les termes de la discussion de la séance précédente, on ajoute au procès-verbal le paragraphe suivant : « Non seulement MM. Friedel et Le Bel conviennent que les lois de M. Guye ne sont applicables sans modifications ni aux chaînes fermées, ni aux corps azotés, tels que sels isomorphes d'alcaloïdes ou sels d'amine ; mais encore les deux savants sont d'accord pour affirmer que les corps dissous, quel que soit le solvant, doivent être laissés en dehors du produit d'asymétrie. »

Je vous rappelle en effet que M. Wyruboff et M. Friedel ont admis dans la dernière séance que l'étude optique des tartrates en solution aqueuse, encore moins en solution alcoolique, était impossible.

M. LINDET montre tout d'abord qu'il y a pour les exploitants de phosphates et pour les fabricants de superphosphates, un puissant intérêt commercial et industriel, à enrichir artificiellement les craies phosphatées, et les sables argileux phosphatés qui, à cause de leur excès de carbonate de chaux, ou à cause de leur excès d'argile, et par conséquent d'alumine et de fer, se prêtent mal à la fa-

brication du superphosphate. Il fait connaître les appareils installés à Ciply, à Breteuil, à Beauval, Orville, Doullens, etc., qui permettent d'éliminer par lévigation au sein de l'eau, l'argile ou le calcaire. Il résume ensuite les procédés chimiques qui ont été proposés jusqu'ici pour effectuer cet enrichissement. On peut en effet traiter la craie phosphatée par une solution d'acide sulfureux qui fournit du sulfite de chaux léger que l'on sépare du phosphate par décantation (procédé Orlieb); on peut aussi cuire la craie phosphatée, et dissoudre la chaux du carbonate par l'acide chlorhydrique faible, par le sucre, par le chlorhydrate d'ammoniaque, etc. (procédés Lhôte, Pellet, Solvay). Ces procédés ne peuvent être appliqués en ce moment à cause du bas prix du phosphate.

M. VIROLLEAUD fait remarquer que l'on éprouve de grandes difficultés à cuire la craie phosphatée et à la désagréger ensuite au sein de l'eau; que les sables argileux lavés sont débarrassés de leur carbonate de chaux en même temps que de leur argile, et qu'ils ont l'inconvénient de se mal prêter à la fabrication des superphosphates. La présence du carbonate de chaux est nécessaire pour permettre au superphosphate de faire prise, et c'est pour cette raison et aussi parce que le commerce des engrais n'achète pas volontiers les superphosphates à haut dosage, que l'industrie recherche aujourd'hui les craies phosphatées.

M. LINDET reconnaît que les craies phosphatées se cuisent mal, et d'autant plus mal qu'elles renferment plus de silice. Il a trouvé dans la craie de Ciply 4,13 0/0 de silice et 0,73 0/0 seulement dans celle de Breteuil. Il a constaté que les sables phosphatés non lavés contiennent peu de carbonate de chaux, et que la proportion de ce corps est d'autant plus faible que le phosphate est plus pauvre. Il constate, d'accord avec M. Virolleaud, qu'il y a une fâcheuse tendance à ne pas accepter les engrais riches, tendance qui oblige les superphosphatiers à mélanger à leurs produits, du plâtre pour en abaisser le titre.

M. DE BOISSIEU a appliqué en grand la pyrogénéation faite dans des conditions particulières aux résidus de pétroles russes connus sous le nom de « mazoutt ». Le mazoutt, à l'encontre des huiles de schistes et des pétroles d'Amérique fournit des quantités considérables (12 à 15 0/0) de carbures aromatiques, rendement qui serait certainement supérieur, si au lieu de condenser les produits gazeux seulement dans l'huile lourde, on leur appliquait un froid intense ou la compression. Le benzène, le toluène, les xylènes constituent respectivement 8,04 — 2,57 — 1,05 du rendement indiqué. Le

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

benzol commercial ainsi obtenu distille dans les conditions suivantes :

°	cc
82.....	0
90.....	22
95.....	54
100.....	69
110.....	84
120.....	91
130.....	95
140.....	96
142.....	sec

Les essais faits avec ce produit en vue de l'obtention d'anilines ou de toluidines ont donné d'excellents résultats.

Parmi les carbures élevés, M. de Boissieu en a séparé un fusible à 145-150°, dont on s'occupe actuellement de faire l'étude.

M. ADRIAN présente de la part de M. MAROUBY un nouveau procédé de recherche des matières colorantes dans les vins, fondé sur l'aspect de la tache que laisse une goutte de vin évaporée sur un papier imprégné de réactifs divers. Ce procédé est surtout applicable à la recherche des matières colorantes végétales additionnées au vin.

M. HANRIOT rend compte des recherches de M. Buisine sur l'utilisation des pyrites grillées. M. Buisine propose de les employer pour séparer l'excès d'acide chlorhydrique qui accompagne le chlore dans le procédé Deacon; enfin il s'en sert pour la préparation du sulfate ferrique. Ce sulfate peut remplacer dans presque tous ses usages le sulfate ferreux; il peut en outre servir à l'épuration des eaux, notamment de celles qui proviennent des usines. Le sulfate ferrique en précipite les matières grasses et azotées en donnant des précipités dont on peut retirer dans certains cas des matières grasses directement utilisables dans l'industrie; en tous cas, les boues ainsi obtenues, riches en azote, trouvent leur emploi en agriculture.

M. Buisine a, en outre, constaté dans des essais en grand faits sur l'épuration d'un ruisseau, que les organismes contenus dans ces eaux sont entraînés lors de la précipitation du sel ferrique.

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1892.

Présidence de M. A. COMBES.

M. le Président donne lecture d'une lettre de M. A. LE BEL :

« Ne pouvant assister à la séance, j'ai l'honneur de vous prier de faire insérer la réponse suivante à la lettre de M. Colson :

« Les opinions que M. Friedel et moi avons énoncées sont rapportées d'une façon absolument inexacte; au contraire de ce que M. Colson affirme, nous pensons que les principes généraux énoncés par M. Guye se vérifieront sur les corps à chaîne fermée; seulement il n'est pas permis de leur appliquer la règle donnée par M. Guye pour les corps à chaîne ouverte.

« Quant aux alcaloïdes actifs, il est prématuré de leur appliquer les formules de M. Guye *puisque leur constitution est inconnue*. Il y a loin de là à admettre que la loi ne s'y applique point. Nous ne sommes donc d'accord avec M. Colson que sur un point, à savoir que les dissolvants qui se combinent aux corps actifs en altèrent le pouvoir rotatoire; tous les dissolvants ne sont pas dans ce cas, mais il est assurément préférable de n'observer la loi des changements de signe ni dans l'alcool ni surtout dans l'eau; c'est là un fait qui enlève presque tout l'intérêt des expériences de M. Colson sur le diacétyltartrate de diéthylènediamine; il y a, de plus, un doute sur le poids moléculaire et la constitution de ce corps.

« Du reste la continuation de la discussion ne pourra amener aucun résultat tant que M. Colson persistera à substituer aux formules stéréochimiques actuelles, sur lesquelles tout le monde est d'accord, ses formules à lui qui sont inexactes et en particulier à attribuer à l'anhydride diacétyltartrique *actif* la formule symétrique qui appartient évidemment à son isomère *inactif indédoublable*. »

M. BÉCHAMP a répété les expériences de M. Raoult sur l'influence de la lumière sur l'interversion spontanée du sucre de canne. En opérant sur du sucre de canne exempt de toute matière albuminoïde, il n'a pu constater l'inversion. Avec le sucre ordinaire, elle se produit à la longue, mais alors on voit apparaître dans le liquide les petits organismes que M. Béchamp a désignés sous le nom de microzymas dont la lumière favorise le développement.

M. FRIEDEL a trouvé dans une météorite de l'Arizona, du diamant sous forme de petits grains noirs rayant le corindon. En attaquant la météorite par un acide, le diamant reste comme résidu insoluble.

M. Friedel a constaté sa nature véritable par combustion dans un courant d'oxygène.

M. MAUMENÉ a répété autrefois l'expérience de Jacquelin. Un diamant incolore, mis dans l'arc électrique dans une capsule de charbon de cornues, se convertissait en coke avec une surface mamelonnée; mais dans l'oxygène, un diamant incolore dont la surface n'était pas cristalline offrait après une combustion partielle des facettes octaédriques et était resté incolore.

M. MAUMENÉ cite un nouvel exemple confirmant sa *théorie générale*. M. Chassevent a décrit les chlorures doubles formés par le chlorure de lithium et les chlorures de manganèse, nickel, cobalt et fer (au minimum) répondant à la formule

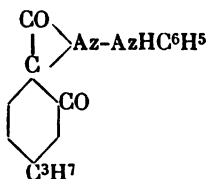


Or $\text{LiCl} = 42,5 \times 3 = 127,5$

$$\text{FeCl} = 63,5 \times 2 = 127$$

Quant au poids de l'eau, il est environ dans le rapport d'un tiers avec le poids total du chlorure double.

MM. FRIEDEL et A. COMBES ont obtenu, par l'action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique un composé $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^2$, fusible à 119° , dont la constitution leur paraît exprimée par la formule



Ils ont constaté que ce même composé prend naissance dans l'action de la phénylhydrazine sur l'éther camphorique acide obtenu par éthérification directe de l'acide camphorique. Au contraire, on n'observe aucune réaction avec l'éther diéthylique ni avec l'éther monométhylique obtenu par saponification de celui-ci. Ces faits paraissent inconciliables avec les formules de l'acide camphorique qui renferment deux carboxyles.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Sur le dosage de l'extrait laissé par l'évaporation du vin; par M. J.-A. MULLER.

On sait que la détermination de l'extrait d'un vin se fait, soit en évaporant un certain volume de ce liquide à 100°, au bain-marie, et desséchant le résidu pendant six à sept heures à la même température, soit en faisant l'évaporation dans le vide sec, à la température ordinaire, et desséchant le résidu, jusqu'à poids constant, dans ces conditions.

Or, si l'on prend un même vin et qu'on l'étende, par exemple, de un, deux, trois volumes d'eau, l'évaporation de 10 centimètres cubes de chacun de ces mélanges, dans le vide sec, donne des poids dont les rapports au poids de l'extrait du vin normal sont respectivement égaux à un demi, un tiers, un quart. Les résultats sont les mêmes si, au lieu d'opérer sur un vin normal, l'on emploie un vin glyciné, c'est-à-dire un vin auquel on a ajouté une quantité notable de glycérine. Cependant, pour que les nombres obtenus ne laissent rien à désirer, il faut prendre certaines précautions qu'on indiquera plus loin.

Si l'on évapore maintenant les mêmes mélanges que plus haut, non pas dans le vide sec, mais à 100°, dans les conditions habituelles, l'on trouve que les poids des extraits du vin normal et du même vin étendu à moitié, au tiers et au quart, ne présentent plus entre eux les rapports simples : $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$. — comme cela devrait être — mais s'en écartent notablement, et cela d'autant plus que le vin est plus riche en glycérine.

Il résulte de ces faits d'expérience que si l'évaporation d'un vin dans le vide sec donne des résultats toujours comparables entre eux, il n'en est pas de même pour l'extrait obtenu à 100° dans les conditions ordinaires.

J'ai donc cherché à modifier la manière d'opérer le dosage de l'extrait à 100°, de façon à obtenir des résultats tout aussi comparables que ceux donnés par l'évaporation dans le vide, même pour les vins riches en glycérine.

Détermination du poids de l'extrait sec laissé par l'évaporation d'un vin à 100°.

Selon la richesse du vin en glycérine, on en mesure exactement un volume de 2^{cm},5 ou 5 centimètres cubes qu'on met dans une capsule rectangulaire, en platine ou en porcelaine, de 5^{cm},5 de longueur, 3^{cm},5 de largeur et 0^{cm},9 de hauteur. Cette capsule est introduite dans un tube rectangulaire, en laiton, de 20 centimètres de longueur, traversant horizontalement un bain-marie de même forme, muni d'un couvercle et chauffé sur un bec Bunsen. L'extrémité du tube en laiton servant à introduire la capsule est bouchée, pendant la marche, à l'aide d'un bouchon troué muni d'un tube communiquant avec un appareil à acide carbonique pur et sec, à courant constant (1). Ce gaz, après avoir passé sur la capsule, se rend, par un tube vertical, dans un petit ballon ouvert d'où il déborde ensuite dans l'atmosphère.

Après avoir porté à l'ébullition l'eau du bain-marie et mis la capsule en place, on assujettit le bouchon troué amenant l'acide carbonique; puis l'on fait circuler ce gaz avec une vitesse de 14 à 14,5 litres par heure.

On peut opérer la dessiccation en une ou deux fois. Si l'on retire la capsule après cinq ou six heures de chauffe, pour la réchauffer plus tard, on la mettra, en attendant, sous un exsiccateur.

Après douze heures de chauffe en tout, le résidu n'est pas encore sec à 100°. En continuant de chauffer, ce résidu perd encore de son poids; cependant les pertes deviennent de plus en plus faibles et finissent même par devenir presque insensibles.

En faisant un grand nombre de déterminations, tant sur des vins normaux que sur les mêmes vins glycerinés ou étendus d'eau, j'ai pu déterminer la loi des vitesses de dessiccation, en fonction du temps, pour les résidus déshydratés (2).

Quand on opère sur un volume de vin assez faible pour que le

(1, On trouvera dans les *Annales de chimie et de physique*, 6^e série, t. 27, p. 345 et 346 (1892), la description et la figure d'un petit appareil servant à régler le courant d'anhydride carbonique, ainsi que le dispositif employé pour vider le chlorure de calcium de l'appareil à CO² sans l'ouvrir.

Pour préparer le gaz carbonique, il est indispensable de faire usage d'acide chlorhydrique privé d'acide sulfurique par addition de chlorure de baryum : on ne se sert que du liquide sensiblement clair surnageant le précipité de sulfate de baryte.

(2) *Loc. cit.*, p. 346 et suiv.

poids du résidu n'excède pas notablement un décigramme, on peut calculer ce que perdrait encore ce résidu, après douze heures de chauffe, si l'on continuait de le chauffer indéfiniment dans les mêmes conditions. En retranchant alors du résidu la quantité ainsi calculée, l'on obtient ce que j'appelle *résidu absolu* à 100°.

Le tableau suivant permet d'établir facilement le terme correctif dont il s'agit :

Quantité de glycérine contenue dans un litre du vin évaporé.	Poids à retrancher de l'extrait sec, après 12 heures de chauffe, quand le volume du vin évaporé est égal à :	
	2 ^o ,5	5 ^o .
	m ^{gr}	m ^{gr}
12 ^{er}	8,5	»
11	7,4	»
10	6,5	»
9	5,6	»
8	4,7	13,7
7	3,9	10,9
6	3,2	8,5
5	2,6	6,5
4	1,9	4,7
3	1,4	3,2
2	0,9	1,9
1	0,4	0,9

J'ai fait quelques nouveaux essais pour savoir si l'on obtenait des résultats aussi exacts en faisant à la fois deux dosages d'extrait au lieu d'un seul.

En chauffant durant neuf heures, dans la petite étuve décrite plus haut, deux capsules plates contenant chacune 5 centimètres cubes d'un vin blanc, à 5^{er},8 de glycérine par litre, puis changeant, après ce temps, ces capsules de place, de façon que celle qui occupait le fond du tube (capsule n° 2) soit maintenant la première, du côté de l'entrée du gaz, et continuant la chauffe encore pendant trois heures, j'ai obtenu les poids d'extrait suivants :

Capsule n° 1	86,8 ^{m^{gr}}
— n° 2	86,8

En opérant les changements de place des capsules après cinq heures, l'on a eu, avec le même vin, les poids d'extrait que voici :

Capsule n° 1	83,1 ^{m^{gr}}
— n° 2	83,2

En ne chauffant qu'une seule capsule du même vin, j'ai obtenu un résidu pesant 79^{mgr},1.

Comme on le voit, les résultats sont ici assez différents.

Au contraire, avec un vin rouge tourné, renfermant 2^{gr},47 de glycérine par litre, j'ai obtenu les nombres suivants :

	Poids de l'extrait.
Chauffage d'une seule capsule (5 ^{cc} de vin)	91,6 ^{mgr}
Chauffage de deux capsules avec changement de place {	91,0
après 5 heures de chauffe	91,5

En glycerinant ce même vin tourné de façon à porter sa teneur en glycérine à 8^{gr},59 par litre et en répétant les mêmes expériences de dessiccation, j'ai eu :

	Poids de l'extrait.	
	I.	II.
Chauffage d'une seule capsule (5 ^{cc} de vin)....	105,6 ^{mgr}	105,7 ^{mgr}
Chauffage de deux capsules avec changement {	108,5	108,0
de place après 5 h. 3/4 de chauffe	108,0	108,4

Il résulte de ces expériences que si l'on a à déterminer une série d'extraits de vins de même nature et renfermant sensiblement la même quantité de glycérine, l'on pourra faire deux dosages à la fois; mais à la condition de déterminer, pour l'un des vins, la différence qui existe entre le poids de l'extrait obtenu en ne chauffant qu'une seule capsule, et la moyenne de ceux que donne l'évaporation du contenu de deux capsules, chauffées ensemble et changées de place après cinq heures ou cinq heures et demie de chauffe. L'on retranchera alors du poids des extraits, après douze heures de chauffe, la différence ainsi trouvée.

Détermination du poids de l'extrait laissé par l'évaporation du vin dans le vide sec.

L'évaporation du vin dans le vide sec se fait très bien dans de grands verres de montre de 10 centimètres de diamètre et 7 à 8 millimètres de flèche.

En n'opérant que sur une quantité de vin laissant de 100 à 150 milligrammes de résidu, la dessiccation de l'extrait est complètement terminée au bout de quatre à cinq jours, dont un sur l'acide sulfurique, pour évaporer, et trois à quatre sur l'anhydride phosphorique, pour dessécher le résidu.

Quand le vin dont on cherche l'extrait ne renferme que 5 à 6 grammes de glycérine par litre, et que l'évaporation et la des

sication se font vers 15°, à l'ombre, la perte de glycérine est pour ainsi dire négligeable; mais à une température voisine de 30°, il y a une faible volatilisation de ce corps. Dans ce cas, après avoir pris le poids du verre de montre à la suite d'une dessiccation de trois à quatre jours sur l'anhydride phosphorique, on le replace sous cloche et maintient de nouveau le vide pendant le même temps, puis on en prend le poids pour la seconde fois : la différence entre les deux pesées donne la quantité à ajouter à la première pour obtenir le poids de l'extrait corrigé, c'est-à-dire celui qu'on eût obtenu, lors de la première pesée, si la perte de glycérine avait été nulle. Cette perte étant toujours faible, il va sans dire que si l'on a à prendre les poids d'extrait d'une série de vins de même nature, il suffira de déterminer le terme correctif sur l'un des échantillons pour l'appliquer ensuite aux extraits des autres vins.

Dans toutes ces déterminations, il faut avoir bien soin de ne laisser rentrer que de l'air sec sous les cloches à anhydride phosphorique, lorsqu'il s'agit de prendre les verres de montre pour les peser.

N° 2. — Essais sur différents modes de préparation d'un vin blanc et composition d'un vin rosé; par M. J.-A. MULLER.

Afin de déterminer l'influence sur le goût et la composition d'un vin blanc obtenu avec des raisins provenant d'un même cépage (*Clairette*), quand on laisse ou qu'on ne laisse pas les rafles en présence du moût pendant la fermentation, on a fait les essais suivants :

- I. Fermentation du mélange obtenu en foulant aux pieds les grappes entières.
- II. Fermentation du mélange obtenu en foulant aux pieds les grains de raisin seulement.
- III. Fermentation du mélange obtenu en foulant au fouloir les grappes entières.
- IV. Fermentation du jus obtenu en exprimant les raisins entiers à la presse (après foulage).

Pour les essais I, II et III, la fermentation a été effectuée dans des tonneaux d'une centaine de litres de capacité; l'essai IV a été fait sur dix hectolitres de jus environ, qu'on fit fermenter dans des tonneaux de 500 litres (transports).

Quant au vin rosé, on l'a obtenu en soutirant d'un foudre de

60 hectolitres, au moment de la fermentation tumultueuse, du liquide provenant d'un moût de raisins rouges dont on laissa la fermentation s'achever dans des transports. Ici, comme pour l'essai III fait avec des raisins blancs, on fit fermenter dans les foudres la masse provenant des grappes entières, foulées au fouloir. Les raisins employés dans ce dernier essai provenaient de cépages mélangés, dont les principaux étaient le *Mourvedre* et le *Carignan*.

Comme goût, les vins I et III étaient très médiocres; le vin II était relativement assez bon; le vin IV était bon. Quant au vin rosé, son goût se rapprochait, jusqu'à un certain point, de celui du vin blanc IV.

A l'analyse, ces différentes sortes de vins ont donné les résultats suivants (ramenés à un litre de vin) :

	Vins blancs.				Vin rosé.
	I.	II.	III.	IV.	
Résidu sec dans le vide.....	25 ^{gr} ,84	24 ^{gr} ,08	25 ^{gr} ,06	23 ^{gr} ,30	24 ^{gr} ,40
Résidu absolu (1), à 100°....	15,86	16,62	15,62	16,44	13,40
Matières réductrices, en glucose.....	1,79	1,35	0,59	4,21	1,70
Tartre.....	3,39	2,91	2,34	3,61	3,20
Acidité totale, en H ² SO ⁴	6,30	4,60	6,05	3,80	3,73
Acidité due aux acides fixes.	4,00	2,64	3,87	2,93	2,85
Acidité due aux acides volatils.....	2,30	1,96	2,18	0,87	0,88
Glycérine.....	6,94	6,04	6,12	5,81	6,60
Acide succinique.....	0,45	0,58	0,77	1,38	1,09
Tannin.....	1,20	0,45	1,50	0,30	0,30
Cendres.....	3,16	3,06	2,86	1,82	2,82
Alcool 0/0, en volumes.....	10,9	11,4	10,9	12,3	11,9

En examinant les nombres consignés dans ce tableau, on remarque d'abord l'analogie de composition qui existe entre le vin blanc IV et le vin rosé. Si l'on défalque, en effet, du poids de l'extract sec absolu du vin IV le nombre 2,51 représentant l'excès de glucose de ce vin sur le vin rosé, on trouve pour résultat le nombre 13,93, qui est très voisin de celui représentant l'extract sec absolu du vin rosé. Les autres nombres concernant ces deux vins sont, du reste, également très voisins, sauf pour les cendres qui sont notablement plus fortes dans le vin rosé.

Les proportions de tartre des deux vins étant sensiblement les mêmes, ce résultat d'analyse prouve que le vin rosé renferme une

(1) Voir le précédent mémoire.

quantité plus grande de sels à acides minéraux ou organiques, autres que le tartre, que le vin blanc IV. La même remarque s'applique aux vins I, II et III qui tous renferment plus de sels à acides minéraux ou organiques que le vin IV.

Si, de l'acidité due aux acides fixes et aux sels acides de ces différents vins, l'on retranche celle due à l'acide succinique, au tartre et au tannin, on trouve les résultats suivants :

	Vins blancs.				Vin rosé.
	I.	II.	III.	IV.	
Acidité due aux acides fixes.....	40,0	2,64	3,87	2,93	2,85
Acidité correspondant au tartre, à l'acide succinique et au tan- nin (1).....	1,62	1,38	1,71	2,17	1,82
Acidité due à l'acide malique, etc.	2,38	1,26	2,16	0,76	1,03

Ainsi, quand le vin fermente sur rafle, les quantités d'acide malique, d'acide tartrique libre, etc., sont plus grandes, le double environ, qu'en l'absence des rafles (vin II). En ne faisant fermenter que le jus, la quantité de ces acides se réduit à un minimum (vin IV).

En ce qui concerne le vin rosé, l'acidité due aux acides malique, tartrique, etc., de ce vin est presque aussi faible que celle du vin IV : il semble donc que ces derniers acides proviennent en majeure partie de la rafle et qu'ils ne passent dans le vin qu'après la fermentation tumultueuse.

Enfin, comme on peut le voir sur le tableau précédent, l'analyse indique, pour les acides volatils, une acidité bien plus grande dans les vins I, II et III que dans le vin IV. Mais ce dernier fait est imputable, en partie du moins, à un accident : après fermentation, les vins I, II et III ont été mis dans de petites bonbonnes qu'on n'a pas eu soin de remplir entièrement; ces bonbonnes, placées droites et simplement bouchées avec des bouchons de liège, ont été abandonnées durant un mois environ, et, pendant ce laps de temps, il s'est produit une légère acétification.

En résumé, il résulte des données d'analyse et des considérations précédentes que si les vins I, II et III, mais surtout les vins I et III,

(1) En supposant tout le tannin contenu dans le vin à l'état d'acide gallotannique. Dans ce cas, une molécule de tannin chauffée quelques instants, à l'abri de l'air, avec une solution étendue de baryte, employée en léger excès, en absorbe sensiblement une molécule (formation de deux molécules d'acide gallique), et correspondant, par suite, à une molécule d'acide sulfurique.

sont notablement inférieurs, comme goût, au vin IV, c'est pour les raisons suivantes :

- 1° Les vins I, II et III renferment une quantité plus grande d'acides volatils que le vin IV ;
- 2° La proportion de tannin est environ quatre fois plus grande dans les vins I et III que dans le vin IV ;
- 3° Les vins I, II et III, mais surtout les vins I et III, renferment des quantités d'acides malique, tartrique, etc., bien plus grandes que le vin IV ;
- 4° Enfin, les trois premiers de ces vins sont notablement plus riches en sels à acides minéraux ou organiques que le vin IV.

Ces essais ont été exécutés, en septembre 1891, à la propriété de mon collègue, M. F. Debray, professeur de botanique à l'École des sciences, propriétaire à la Bouzaréah, près d'Alger.

N° 3. — Sur un nouveau procédé de recherche des substances étrangères et principalement des matières colorantes dans les vins ; par M. MAROUBY, pharmacien à Bordeaux.

Souvent aux prises avec les difficultés inhérentes à toute analyse de vin, nous avons été amené à modifier peu à peu les procédés employés pour la recherche des différentes falsifications, et notamment des matières colorantes. Nous aidant des travaux de nos plus éminents œnologues, entre autres du traité sur la *Sophistication et Analyse des vins* de M. Armand Gautier, nous sommes arrivé à choisir pour chaque substance un réactif unique donnant avec cette substance une réaction nette et toujours identique.

Au début, nous opérions avec des solutions titrées ; puis, nous inspirant de l'idée du Dr Ollivier d'Harrolyate, nous fîmes pour le vin des papiers analogues à ceux employés par cet auteur pour l'analyse des urines.

Nous avons choisi un papier buvard blanc assez résistant ; après immersion dans le réactif et dessiccation, le papier est découpé en petites rondelles de 3 à 4 centimètres de diamètre ; si on dépose sur une de ces rondelles une goutte de vin, il se forme généralement une tache centrale entourée d'une auréole de nuances différentes et d'une zone extérieure encore dissemblable.

De l'ensemble de nos recherches, nous avons été amené à conclure que les colorants étrangers se fixent généralement au centre de la tache et sur l'auréole, la zone extérieure étant plutôt produite par la matière colorante naturelle du vin. En effet, les vins blancs purs donnent toujours sur nos réactifs blancs une tache incolore

Tableau des réactions.

N ^{OS} des échant.	SUBSTANCE ajoutée.	RÉACTIFS.	DESCRIPTION DES TACHES.			VIN blanc ou rouge B ou R.
			Centre.	Auréole.	Zone extérieure.	
1	Betterave.....	Acétate de plomb et potasse caustique.	Base violacée.	Violâtre.	Rose.	»
2	Campêche	<i>Idem.</i>	Bleu noir violâtre.	Jaune brun, puis quelquefois violâtre.	Bleu violacé, le tout devenant bleu noir.	R
3	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Vert bleuâtre sale.	Noir violâtre.	Jaune brun pâle devenant bleu.	B
3	Cochenille.....	Carbonate de soude et alun.	Rose.	Carmia.	Rose.	»
4	<i>Idem.</i>	Acétate de plomb et potasse caustique.	Rose violacée.	Carmin foncé.	Rose vineux ou incolore.	»
4	Fernambouc.....	<i>Idem.</i>	Gris cendré verdâtre.	Brun.	Violet clair, puis brun jaune pâle.	R
4	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Jaune pâle, uniforme.	»	»	B
5	Indigo.....	Hydrate de plomb et d'antimoine.	Gris vert, quelquefois taché de rose.	Vert bleu sale.	Bleu clair.	»
6	Mauve	Azotate de plomb et alun.	Rose violacé vif.	Rose (large).	Bleu pâle ou rose.	R
6	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>	Violet clair.	Violet foncé.	Rose.	B
24	<i>Idem.</i>	Carbonate de soude et potasse caustique.	Mauve fugacé.	Vert noir.	Vert foncé beau.	»
7	Mûre	Chlorure d'antimoine et émétique.	Brun rose.	Plus foncée.	Rose vil.	»

N°	Substance	Réaction				Couleur	N
		Violet	Jaune	Brun	Vert		
10	Oxalate de plomb et potasse caustique.						
11	Idem.						
12	Acétate de plomb et alun.						
13	Acétate de plomb et potasse caustique.						
14	Hydrate de plomb et d'antimoine, plus excès d'HCl.						
15	Albumine et carbonate de potasse.						
16	Chlorure d'antimoine et émétique.						
17	Acét. de plomb et potasse caust.						
18	Acétate de plomb et alun.						
19	Carbonate de soude et alun.						
20	Gélatine et teinture de campêche.						
21	Violet de méthylaniline.						
22	Acide chlorhydrique ou nitrique.						
23	Acide sulfurique.						
24	Acide salicylique.						
25	Plomb.						
26	Vin pur.						
27	Vin teinturier pur.						

ou légèrement jaunâtre, et les vins blancs colorés artificiellement, une tache à zone extérieure incolore ou faiblement colorée, tandis que les vins rouges additionnés des mêmes substances produisent une tache à zone extérieure plus foncée, violâtre, bleuâtre, verdâtre... , suivant les cas, produite par la matière colorante naturelle du vin. Cette différence est surtout sensible avec la mauve, la myrtille, le sureau.

Avec les couleurs végétales, la tache doit être examinée immédiatement, les teintes s'altérant très rapidement; les dérivés de la houille, au contraire, donnent des taches qui persistent intactes pendant plusieurs jours. Il ne faut pas oublier non plus, comme le fait remarquer M. Gautier, qu'il peut y avoir des variantes dans les réactions, avec les vins du Roussillon, du Midi, d'Espagne, de Portugal, de Dalmatie, de la Huesca, les Minho (très rares aujourd'hui), les Alicante, les vins teinturiers...

Nos essais ont été faits sur des vins additionnés de telle façon que l'intensité du colorant ajouté représente de 10 à 15 0/0 environ de la coloration totale; nous avons expérimenté également des vins blancs colorés artificiellement.

Nos rondelles étant surtout destinées aux négociants et aux particuliers, nous nous sommes arrêtés aux falsifications les plus courantes : matières colorantes végétales ou dérivées de la houille, acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, salicylique, alun, plomb.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1892.

Présidence de M. LE BEL.

Sont proposés comme membres :

M. CHARRON, 83, rue d'Ulm, présenté par MM. C. FRIEDEL et A. COMBES ;

M. GRINER, préparateur à la Faculté des sciences, présenté par MM. FRIEDEL et A. COMBES ;

M. DELAUNAY, 2, rue de la Préfecture, Angers, présenté par MM. LE BEL et HANRIOT ;

M. SIMON-LOUIS, 45, rue d'Ulm, présenté par MM. JOLY et MAQUENNE ;

M. DINARD, présenté par MM. CHABRIÉ et FRIEDEL ;

M. HÉBERT (Alexandre), 66, rue Gay-Lussac, Paris, présenté par MM. MAQUENNE et HANRIOT ;

M. G. DIDIER, 69 bis, boulevard de Courcelles, présenté par MM. DE PERSON et HANRIOT ;

M. OLIVIERO, préparateur à l'École de pharmacie, présenté par M. BOUCHARDAT et LAFONT.

M. HANRIOT présente au nom de M. CH. RICHTER et au sien deux combinaisons obtenues par l'union du chloral et du glucose répondant à la formule $C^6H^{11}Cl^2O^6$. La première α -anhydroglucochloral fond à 185° , est assez soluble dans l'éther bouillant. La deuxième, β -anhydroglucochloral, fusible à 227° est insoluble dans ce même réactif. Ce dernier composé peut être sublimé sans décomposition. Il est fort stable et résiste à l'action des acides étendus et bouillants. La potasse alcoolique en sépare le chlore sous forme de chlorure de potassium, mais sans régénérer le glucose. L'acide sulfurique fumant le convertit en un dérivé disulfurique dont le sel de baryum $(C^6H^9Cl^2O^6SO^4)^2Ba$ est soluble dans l'eau et l'alcool

bouillant. Son dérivé acétylé fond à 81°, tandis que celui de la combinaison α fond à 145°. Le perchlorure de phosphore le transforme en un dérivé chloré cristallisé fusible à 175°, perdant à 100° de l'acide chlorhydrique.

M. MUTTELET décrit une nouvelle préparation de la camphorone $C^9H^{14}O$ au moyen du camphre fondu et du chlorure d'aluminium. Cette méthode donne de bons rendements tandis que la préparation ordinaire par distillation du camphorate de chaux donne en petite quantité un produit encore impur. La camphorone ainsi obtenue bout à 205-208° à l'air; entre 85-90° dans le vide. M. Muttelet se propose d'étudier complètement ce produit qu'on peut maintenant obtenir en quantité notable.

Relativement à la formule de constitution de l'acide camphorique proposé par M. Friedel, il faut remarquer que, partant d'une part de l'acide camphorique, d'autre part du camphre, on obtient le même produit, la camphorone; il est donc juste d'appliquer à ces trois composés des formules de constitution analogues. Tout le monde étant d'accord sur la formule à attribuer au camphre, cette transformation apporte un appui sérieux à la formule de l'acide camphorique où le noyau du camphre est encore conservé.

M. BÉCHAMP communique à la Société chimique une première suite de ses études sur la gomme arabique. Il démontre que cette gomme contient une zymase qui fluidifie et saccharifie l'empois de fécule. La gummizymase n'intervertit pas le sucre de canne. L'auteur démontre que l'acide gummique ne fluidifie pas l'empois de fécule à la température de 50°, mais le fluidifie à la manière d'un acide faible à 100°.

M. MAUMENÉ a constaté que l'on obtient un bien meilleur rendement en acide mucique en oxydant, par l'acide azotique, non pas la gomme elle-même, mais son produit de polymérisation par l'acide azotique.

M. MAUMENÉ présente ensuite une réclamation de priorité relative à une note de M. R. PICTET; il rappelle que l'attraction de la matière par la matière, envisagée comme cause des réactions chimiques est la base de la *théorie générale* qu'il a énoncée il y a déjà vingt-huit ans.

M. LE BEL présente, de la part de la famille, le premier volume des mémoires de BOUSSINGAULT.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 4. — Examen polarimétrique des gommes ;

par M. GUICHARD, pharmacien, chimiste à la distillerie Vagniez à Montières.

Dans un mémoire sur les gommes présenté par M. Béchamp à la Société chimique, ce savant dit qu'il n'y a pas de gommes dextrogyres. Dans des essais faits autrefois, j'avais trouvé des gommes déviant à droite : j'ai donc cru devoir reprendre cet examen sur les gommes commerciales actuelles. J'ai pu retrouver des gommes dextrogyres, mais il est vrai en petit nombre. Voici la liste des gommes essayées avec leur pouvoir rotatoire brut ; ces pouvoirs rotatoires sont très variables, même pour le même échantillon.

NOMS DES GOMMES.	POUVOIRS ROTATOIRES BRUTS					POUVOIRS ROTATOIRES après saccharification
	α_D .					α_D .
Gatti.....	-64	-62,4	-49	-45	-58,8	+66,6
Arabique vraie	-30,8	-29,6	-34,7	-31,9		+62
Bas-du-fleuve.....		-32,4	-31,8	-37,7		+59
Galam.....	-13,5	-13,8	-13,1	-23,3		+66
Aden.....	-33	-39	-30,4	-34,7		+75
Amrad.....	-28	-27,1	-16,4	-4,6		+65,3
Mogador.....		-16	-20	-21,4		+61
Australie		-12,2	-12,9			+66,3
Salabreda.....	+45,6	+45,0	+45,8	+42,6		+68,6
Barbarie.....		+50,8	+84,3			+70
Cerisier.....						+58,5

Ces échantillons m'ont été remis, les uns par M. Adrian, directeur de la Société française des produits pharmaceutiques, les autres par M. Buchet, directeur de la Pharmacie centrale de France. Je leur adresse ici mes remerciements. Toutes ces gommes donnent avec l'orcine la réaction des pentoses. Toutes se saccharifient par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, en donnant une solution dextrogyre, mais dont le pouvoir rotatoire voisin de + 66 est variable et sans aucune relation avec le pouvoir rotatoire de la gomme. Les solutions de gomme étaient à 5 0/0 environ, celles d'acide sulfurique à 4 0/0. Il semblerait que toutes les gommes donneraient par

saccharification la même quantité d'arabinose, c'est-à-dire qu'elles seraient des polymères comme la cellulose et l'amidon. Toutefois il faudrait tenir compte de la matière azotée et des cendres pour voir si cette similitude des chiffres persisterait.

Si on examine les pouvoirs rotatoires des gommés, on voit qu'on peut les grouper en trois séries :

Les gommés Galam, Mogador et Australie dont le pouvoir rotatoire est voisin de 16.

Les gommés arabique, bas-du-fleuve, Aden, Amrad, dont le pouvoir rotatoire est voisin de 32.

La gomme Gatti dont le pouvoir rotatoire est voisin de 64°.

La gomme Amrad ne se range pas très bien à sa place, elle paraît être très irrégulière et semble à elle seule formée de diverses gommés ayant des pouvoirs rotatoires voisins de 4, 16, 32.

Tous ces faits peuvent bien s'expliquer en admettant que les gommés sont des mélanges de plusieurs produits dextrogyres et lévogyres.

La gomme Aden m'a fourni, outre les chiffres du tableau précédent, dans trois autres déterminations qu'il m'a été impossible de répéter, les nombres $\alpha_p = +23,5$; $+8,1$ et 0. On remarquera que cette gomme est une gomme gauche : elle se dissout difficilement. Toutes ces déterminations ont été faites avec le polarimètre Laurent en dissolvant la gomme à froid ou à une très douce chaleur dans l'eau distillée et déterminant ensuite par évaporation la richesse de la solution à l'étuve à 150°.

L'acide acétique du commerce à 8° a sur les gommés une action particulière : si on laisse en contact avec lui une gomme gauche, bientôt elle devient opaque, blanche, sans perdre sa forme. L'acide ne dissout presque rien : la gomme s'est transformée en acide gummique probablement.

Les gommés droites, au contraire, laissent dissoudre une grande partie de leur substance et il reste également une petite quantité d'une matière blanche semblable, en apparence du moins, à celle des gommés gauches. La matière soluble a donné un pouvoir rotatoire $\alpha_p = +54,4$.

La matière insoluble se dissout difficilement dans l'eau, même chaude, et elle a pour pouvoir rotatoire $\alpha_p = +9,1$. La gomme Salabreda a pour pouvoir rotatoire $+45$. Ne pourrait-on pas supposer qu'après un traitement plus long, elle aurait un pouvoir rotatoire négatif. Dans tous les cas, cette expérience prouve que les gommés peuvent très bien être considérées comme formées de gommés ayant des pouvoirs rotatoires différents.

N° 5. — Sur la non-interversion spontanée du sucre de canne, en solution aqueuse, aux températures ordinaires, et sur la cause de cette interversion, en apparence spontanée, sous l'influence de la lumière; par M. A. BÉCHAMP.

Dans un traité de chimie organique, assez récemment publié, il est dit que « l'interversion du sucre de canne en dissolution dans l'eau, se produit très lentement à froid et qu'elle est plus rapide à 100°. »

Je m'étais autrefois occupé de cette question et j'avais démontré, contrairement à ce que l'on croyait, que l'eau, aux températures ordinaires de nos climats, n'intervertissait pas le sucre de canne. Plusieurs séries d'expériences m'avaient prouvé, en effet, que sa dissolution aqueuse se conservait intacte, avec son pouvoir rotatoire initial, pendant fort longtemps, plus de dix-huit mois et des années, c'est-à-dire indéfiniment, si rien d'étranger n'intervenait. On ne peut donc pas dire que l'interversion se produit à froid.

Les interventions étrangères dont il s'agit, dont on ne connaissait pas le rôle et dont on ne tenait pas compte, qui sont la cause de l'interversion que l'on croyait spontanée, ce sont les moisissures à mycélium et autres productions organisées, qui peuvent apparaître et se développer dans l'eau sucrée. Ces moisissures, dis-je, sécrètent un ferment soluble, qui produit l'interversion comme la diastase produit la liquéfaction de l'empois et la saccharification de la matière amylacée.

Mes premières expériences datent de 1854; on en trouvera les premiers détails aux *Annales de chimie et physique*, 3^e série, t. LIV, p. 28. Je les ai développées ensuite en en étendant les conséquences; et c'est depuis cette époque, qu'avec moi on a admis que les moisissures et certaines autres productions organisées microscopiques sont des ferments; mais avant d'y croire, on n'a pas manqué de le contester d'abord. Il y a donc trente-neuf ans que, pour moi, la non-interversion spontanée des solutions aqueuses du sucre de canne est certaine.

Cependant, plusieurs années après, M. F.-M. Raoult écrivait : « On admet aujourd'hui, qu'à la température ordinaire une dissolution de sucre de canne soustraite à l'action des ferments, conserve indéfiniment ses propriétés chimiques : c'est une erreur. » Pour le prouver M. Raoult a fait l'expérience suivante :

Il dissout 10 grammes de sucre blanc dans 50 grammes d'eau, introduit des volumes égaux de la dissolution dans deux tubes de

verre blanc, les fait bouillir et ferme les tubes à la lampe avant la rentrée de l'air. Les tubes sont placés l'un à côté de l'autre, à la même température ou du moins soumis aux mêmes variations de la température, mais l'un dans l'obscurité complète, l'autre dans un endroit éclairé. L'expérience, commencée le 12 mai, a été terminée le 20 octobre. Les tubes ayant été ouverts, les dissolutions étant parfaitement transparentes, ne renfermaient aucune végétation microscopique. Les liquides, soumis à l'action du réactif cupropotassique se comportèrent comme ceci :

Le liquide du tube qui était dans l'obscurité ne *le réduisait point* et ne contenait pas de glucose.

Celui du tube qui était à la lumière *le réduisait* et la moitié environ du sucre de canne se trouvait interverti (1).

Telle est l'expérience de M. Raoult ; évidemment, c'est de l'altération du liquide du tube exposé à la lumière que l'éminent savant a conclu que c'est une erreur de croire qu'à la température ordinaire une dissolution de sucre de canne, soustraite à l'action des ferments, ne s'intervertit point ; et c'est elle qui, sans doute, a permis à l'auteur du traité de chimie dont je parlais, de dire qu'une solution aqueuse de sucre de canne s'intervertit très lentement à froid.

Pour moi, je l'avoue, la conclusion tirée de cette partie de l'expérience m'a surpris, car l'autre partie en est la réfutation formelle. En effet, si l'on considère celle-ci, on peut dire que ce n'était pas une erreur de soutenir qu'une solution de sucre de canne, soustraite à l'action des ferments, se conserve inaltérée aux températures ordinaires, puisque la partie de la même solution conservée dans l'obscurité et soumise aux mêmes variations de la température ne contenait pas de glucose, ne s'était pas intervertie.

Le fait que la solution sucrée s'était conservée inaltérée dans l'obscurité démontrait si bien que l'interversion du sucre de canne en dissolution dans l'eau ne se produit point, même très lentement, à froid, et confirmait si bien la conclusion de mes anciennes recherches que je ne crus pas nécessaire de répondre au travail qui la contredisait en la qualifiant d'erreur.

Cependant, le fait que l'interversion avait eu lieu à la lumière constituait une observation fort intéressante, qui méritait un examen plus attentif.

La question était de savoir si la lumière exerçait quelque in-

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 4^e série, t. 23, p. 299 ; 1871.

fluence, encore inconnue, dans ce genre de réaction et si, dans les cas où l'interversion se produit, on peut dire que la solution avait été réellement soustraite à l'action de quelque ferment.

Je rappelle donc que je considère comme démontré qu'une solution aqueuse de sucre candi, ou même de sucre blanc, se conserve inaltérée, lorsqu'après l'avoir fait bouillir et l'avoir convenablement créosotée ou phéniquée, on l'abandonne à elle-même à l'abri des poussières de l'air à la température ordinaire.

Je rappelle aussi que le fait de l'interversion par les moisissures que, dans le mémoire de 1857, j'avais considérées comme des ferments, avait été si bien établi que M. Raoult, comme d'autres savants, a cru que par l'ébullition on en détruisait nécessairement les germes. Et je rappelle, enfin, qu'indépendamment des moisissures à mycélium, j'avais signalé dans le même mémoire, sous l'appellation de *petits corps*, ce que plus tard j'ai appelé microzymas, certaines productions organisées non encore connues, comme opérant l'interversion.

Cela posé, les expériences que je vais rapporter pour éclairer la question ont été faites à Montpellier en 1872. Je les publie pour la première fois, mais elles devaient être communiquées au Congrès de l'Association française à Pau, où un accident m'a malheureusement empêché de me rendre. Elles prouvent que toutes les fois que, malgré l'ébullition, l'interversion se produit à la lumière, il est possible de démontrer que des microzymas étaient présents.

J'ai fait deux séries d'expériences : l'une, avec du sucre candi pur ; l'autre, avec du sucre blanc, en pain.

PREMIÈRE SÉRIE. — Dissolution filtrée de sucre candi très pur et très blanc : rotation $\alpha_D = +23^\circ$. Le 5 mai 1872, il en est fait plusieurs parts qui ont été placées dans les conditions suivantes :

A. La solution sucrée, créosotée à 3 gouttes par 100 centimètres cubes est portée à l'ébullition et le tube scellé. Le tube est immergé dans une solution d'alun pour servir d'écran et exposé en plein soleil.

B. La solution, créosotée à 2 gouttes par 100 centimètres cubes, n'a pas été bouillie, mais filtrée sur un filtre garni de sulfate de baryte. On en fait deux parts égales dans deux tubes scellés, *b* et *b'* :

b est placé sur une étagère à la lumière diffuse où le soleil n'atteignait pas.

b' est mis au soleil dans la solution d'alun pour écran.

C. La même solution créosotée, mais préalablement bouillie, **est** également partagée en deux tubes, *c* et *c'*, qui sont scellés :

c est mis au soleil dans l'eau distillée pour écran.

c' est mis au soleil dans une dissolution de sulfate de quinine pour écran.

Le 20 septembre suivant, plus de quatre mois après le commencement de l'expérience, les liquides des tubes sont successivement examinés.

A. La solution est limpide, telle qu'elle peut être examinée au polarimètre sans être filtrée : la rotation a été trouvée $\alpha_j = +22^\circ,9$. Au fond du tube, un extrêmement léger dépôt où l'on découvre avec peine quelques microzymas. La solution réduit le réactif cupropotassique d'une quantité insignifiante.

B. Dans le tube *b*, il est impossible de découvrir le moindre dépôt ; rotation : $\alpha_j = +23^\circ$. Pas de réduction du réactif cupropotassique.

Dans le tube *b'*, léger dépôt au fond ; rotation : $\alpha_j = +21^\circ,6$. Réduction abondante du réactif cupropotassique. Dans le dépôt, nombreux microzymas normaux, parmi lesquels il y en a d'allongés et même quelques bactéries.

C. Dans le tube *c*, très léger dépôt au fond ; rotation : $\alpha_j = +22^\circ,9$. Très légère réduction du réactif cupropotassique. Dans le dépôt, des microzymas, dont quelques-uns allongés.

Dans le tube *c'*, pas trace de dépôt ; rotation : $\alpha_j = +23^\circ$. Pas de réduction.

SECONDE SÉRIE. — Dissolution filtrée de sucre blanc en pain, bouillie et créosotée ; rotation : $\alpha_j = +19^\circ$. Elle est partagée en plusieurs parties égales exposées au soleil dans les conditions suivantes, le 24 septembre 1872 :

- 1° Dans une fiole simplement bouchée, insolation directe ;
- 2° Dans un tube scellé, écran d'eau distillée ;
- 3° Dans un tube scellé, écran de dissolution d'alun ;
- 4° Dans un tube scellé, écran de dissolution de sulfate de quinine ;
- 5° Dans un tube scellé, écran de dissolution de bichromate de potasse.

Le 11 février 1873, les solutions sont examinées :

1° *Insolation directe*. — Léger dépôt de microzymas ; rotation : $\alpha_j = +17^\circ,3$. Réduction.

2° *Ecran d'eau distillée*. — Dépôt léger de microzymas et d'une légère membrane à microzymas ; rotation : $\alpha_j = +17^\circ,5$. Réduction.

3° *Ecran d'alun*. — Très léger dépôt de microzymas sphériques superbes ; rotation : $\alpha_j = +18^\circ,7$. Réduction.

4° *Ecran de sulfate de quinine.* — Dépôt à peine apparent où l'on distingue quelques microzymas; rotation : $\alpha_j = +18^\circ$. Réduction.

5° *Ecran de bichromate.* — Dépôt très léger où n'existent que quelques microzymas; rotation : $\alpha_j = +18^\circ,5$. Réduction.

Telles sont les expériences que j'ai tentées pour expliquer l'interversion des solutions aqueuses de sucre de canne exposées au soleil.

Il est certain, comme l'a vu M. Raoult, que dans un endroit éclairé, surtout au soleil, le saccharose peut s'intervertir dans l'eau pure.

Mais les deux séries d'expériences prouvent d'abord qu'il n'est pas indifférent, dans cette sorte de recherches, d'employer le sucre candi pur ou le sucre blanc en pains.

Dans le premier cas, plusieurs des liqueurs, ou se sont conservées inaltérées avec leur rotation initiale, ou se sont peu altérées, ce que démontre la faible diminution de la rotation, sauf pour la solution du tube Bb'.

Dans le second cas, au contraire, malgré la présence de la créosote, l'altération a eu lieu, plus ou moins profonde, dans toutes les conditions de l'expérience.

La première série démontre ensuite que, soit à la lumière diffuse, soit à l'insolation directe sous l'écran de sulfate de quinine, la lumière est impuissante, par elle-même, à opérer l'interversion.

Et les deux séries démontrent, enfin, que l'interversion sous l'action de la lumière solaire est toujours corrélative à l'apparition des microzymas ou des ferments.

Il résulte de là que, toutes les fois que l'interversion se produit à la lumière, au bout d'un plus ou moins long temps, un examen attentif fait invariablement découvrir des microzymas dans les solutions, même lorsqu'on y a introduit la créosote. De plus, l'expérience prouve que les solutions, faites avec du sucre blanc, laissent apparaître les microzymas à la fois plus rapidement et plus abondamment sous l'influence solaire. Voici, à cet égard, une expérience significative :

Le 29 août 1873, toujours à Montpellier, j'ai fait encore l'expérience suivante : Une dissolution de sucre blanc ordinaire, créosotée à 2 gouttes par 100 centimètres cubes et soigneusement filtrée, dont la rotation était $\alpha_j = +28^\circ$, a été partagée en plusieurs tubes scellés, sans faire bouillir. Les uns ont été abandonnés dans un cabinet peu éclairé où jamais un rayon de soleil ne pénétrait. Un autre est soumis plusieurs heures par jour à l'insolation directe et

un autre n'a été que rarement insolé, séjournant le reste du temps à la lumière diffuse.

Le 11 octobre suivant, après un peu plus de cinq semaines :

Les solutions conservées dans le cabinet peu éclairé sont inaltérées; rotation : $\alpha_j = +28^\circ$.

Insolation directe prolongée. — La solution a louchi, il y a des flocons d'un mycélium grêle et un dépôt de microzymas. La liqueur rougit le papier de tournesol; rotation : $\alpha_j = +28^\circ,5$. Réduction énergique.

Rare insolation. — Le liquide est parfaitement limpide; pas de dépôt; microzymas en suspension et une moisissure en boule à mycélium; rotation : $\alpha_j = 25^\circ$. Réduction énergique.

Il est clair que, dans les cas d'insolation directe, il faut aussi tenir compte de l'élévation de la température au soleil dans le climat méridional.

Mais d'où viennent les microzymas et quelle est l'explication de leur apparition plus ou moins abondante dans les solutions, soit que celles-ci aient été simplement filtrées, soit qu'elles aient été bouillies et créosotées?

Évidemment ces microzymas venaient de l'air ambiant. En effet, quoi qu'on fasse, ne fut-ce que pendant un instant, les solutions ont eu le contact de l'air. Or, j'ai démontré que les poussières de l'air non agité contiennent surtout des microzymas (1). Il était donc presque impossible que les solutions n'en continssent pas quelqu'un. Mais, j'ai démontré aussi (2) que, dans certaines conditions et notamment en présence d'une dose minime de créosote ou de tel autre agent convenable, ces microzymas ne pullulent et n'évoluent pas, leur pouvoir d'opérer des transformations chimiques pouvant être réduit à zéro. Mais, dira-t-on, certaines des dissolutions ont été chauffées à l'ébullition et les germes de l'air en sont tués. En effet, on croyait que la chaleur et la créosote tuent ces germes nécessairement. Il n'en est rien et c'est là un préjugé à l'égard de certains microzymas. Ceux de la craie de Sens, par exemple, peuvent résister, en présence même de l'eau, à 150° , et ceux du lait de vache et de chèvre résistent certainement à 100° .

Donc les solutions bouillies et celles qui ont été créosotées peuvent encore contenir des microzymas vivants. Eh bien, les expé-

(1) A. BÉCHAMP, Sur la nature essentielle des corpuscules organisés de l'atmosphère et sur la part qui leur revient dans les phénomènes de fermentation (*Comptes rendus*, 2^e semestre de 1872, p. 629).

(2) *Ibid.*

riences que je viens de communiquer font voir que la lumière favorise leur multiplication et leur évolution dans les solutions sucrées; très lentement, péniblement dans celles de sucre candi pur, où les matières minérales qui leur sont nécessaires ne peuvent provenir que du verre des vases; plus rapidement et plus abondamment dans celles du sucre blanc qui contient, avec des matières minérales relativement abondantes, encore quelque trace des matières albuminoïdes de la fabrication.

En résumé : il faut définitivement rayer l'hypothèse de l'inter-version du sucre de canne par l'eau seule à froid; et lorsqu'elle se produit spontanément en apparence, il faut chercher le microzyma ou la moisissure qui en est cause.

N° 6. — Action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique et les éthers camphoriques; par MM. C. FRIEDEL et A. COMBES.

La formule proposée par l'un de nous, pour représenter l'acide camphorique, conduit à admettre dans la molécule de cet acide, comme dans celle de son anhydride, une fonction cétonique; nous avons cherché par divers moyens à mettre en évidence l'existence de cette fonction.

L'anhydride camphorique ne réagit pas sur la phénylhydrazine, à la température ordinaire, mais si l'on chauffe longtemps au bain-marie ou seulement quelques minutes à 180-200°, il s'élimine une grande quantité d'eau, et on obtient, après refroidissement, un sirop épais qu'on arrive facilement à faire cristalliser en le dissolvant dans le benzène froid, et ajoutant de l'éther de pétrole jusqu'à commencement de précipitation : il se dépose peu à peu des cristaux incolores, fusibles à 119°.

La matière ainsi préparée est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout un peu dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose ensuite en cristaux blancs fondant à 119°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

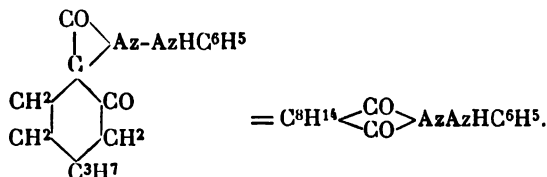
Matière.....	0 ^{gr} ,1935
CO ²	0,5032
H ² O.....	0,1361
Matière.....	0 ^{gr} ,3395
Azote à 13°.....	30 ^{cc} ,6
Pression barométrique à 16°.....	748 ^{mm}

Soit en centièmes,

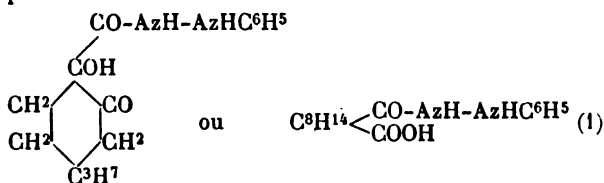
	Trouvé.	Théorie pour $C^{16}H^{20}Az^2O^2$.
C	70.92	70.58
H	7.81	7.35
Az	10.45	10.29

ce qui s'accorde avec la formule $C^{16}H^{20}Az^2O^2$.

La formation de ce composé peut s'expliquer, quelle que soit la formule qu'on admette pour l'acide camphorique et son anhydride mais si on considère que, en maintenant le mélange de phénylhydrazine et d'anhydride camphorique, à la température de 200° pendant quelques minutes, on obtient des quantités croissantes de camphorimide fusible à 245°, en même temps qu'il se produit du benzène, on voit que la formule la plus probable est, en admettant la formule cétonique de l'acide camphorique :



L'action des alcalis chauds confirme encore cette manière de voir, puisqu'ils donnent, par une simple hydratation, un acide monobasique :



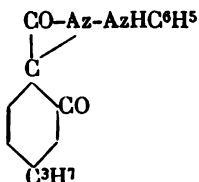
Nous avons pensé alors à étudier l'action de la phénylhydrazine sur les deux éthers camphoriques acides décrits par l'un de nous, et sur l'éther diéthylique.

Le camphorate diéthylique, parfaitement pur, bouillant à 168°, sous une pression de 23 millimètres, a été bouilli avec de la phénylhydrazine pendant plusieurs heures sans éprouver aucune alté-

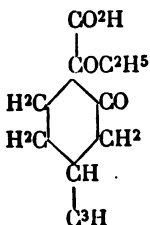
(1) Nous avons publié ces premiers résultats à l'Association française pour l'avancement des sciences, Congrès de Pau, quand nous avons eu connaissance d'un mémoire de M. Chaplin, qui a trouvé les mêmes résultats que nous avec l'anhydride camphorique. (*D. ch. G.* t. 25, p. 265.)

ration : il a pu être retiré intact. Ce premier résultat négatif ne paraît pas en faveur de l'existence d'un carbonyle dans la molécule ; mais il ne permet cependant pas de conclure d'une manière absolue à son absence : en effet, si on traite de la même manière l'éther camphorique monoéthylique, obtenu en éthérifiant directement l'acide camphorique par l'alcool et l'acide chlorhydrique, on obtient, comme l'a montré M. Haller sur l'éther méthylique correspondant, le même composé $C^{16}H^{20}Az^2O^2$ que nous avons déjà préparé par l'action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique ; il semble donc qu'il y a eu simplement saponification de l'éther éthylique et formation d'un hydrazide ; mais si on opère de la même manière avec l'éther monoéthylique acide, obtenu par saponification partielle de l'éther diéthylique, on s'aperçoit qu'on peut chauffer ensemble à l'ébullition la phénylhydrazine et cet éther, pendant un temps quelconque : on retire l'éther monoéthylique inaltéré, cristallisé, et possédant le même point de fusion qu'avant.

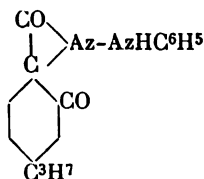
Cette dernière expérience suffit, nous semble-t-il, pour faire rejeter les formules de l'acide camphorique renfermant deux carboxyles, car on ne comprendrait pas, en admettant une quelconque des formules que résume le schéma $C^8H^{14} \begin{smallmatrix} CO^2H \\ CO^2H \end{smallmatrix}$, que la phénylhydrazine pût réagir sur un de ces deux carboxyles et non sur l'autre. En admettant pour le composé fusible à 119° la formule :



on conçoit assez bien que l'éther monoéthylique obtenu par saponification partielle de l'éther diéthylique, ne réagisse pas sur la phénylhydrazine alors que son isomère s'y combine facilement. Cet éther doit avoir en effet la formule suivante :



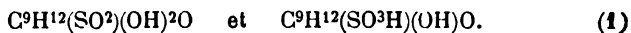
et le groupe éthoxyle OC^2H^5 , qui remplace l'oxhydride alcoolique de l'acide camphorique, est très stable vis-à-vis des bases, la phénylhydrazine ne peut le saponifier, et ne peut par conséquent donner le composé



tandis que dans l'autre éther la saponification est très facile.

N° 7. — Sur les sulfoconjugués du camphre et leurs dérivés, propylnitrophénol et propylamidophénol; par M. P. CAZENEUVE.

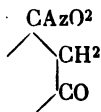
Nous avons signalé, il y a quelques mois, des dérivés sulfoconjugués du camphre, formés en traitant le camphre monochloré normal par l'acide sulfurique concentré (1). Nous avons étudié plus particulièrement deux isomères correspondant aux formules



Ces corps en C^9 apparaissent avec dégagement de chlorure de méthyle CH^3Cl .

Traités par l'acide azotique étendu de quatre à cinq fois son poids d'eau, ils se transforment en un corps $\text{C}^9\text{H}^{11}(\text{AzO}^2)\text{O}$ que nous avons décrit sous le nom provisoire d'*améthylcamphonitrocétone* (2).

Cette dénomination, qui ne préjugait en rien la constitution du corps, impliquait la fonction acétonique dans ce composé, dans lequel nous admettions les groupements :



Nous supposons, comme dans les dicétones, que le CH^2 entre AzO^2 et CO prenait un caractère acide; de là les sels et même les dérivés éthylés et acétylés que nous avons signalés (3).

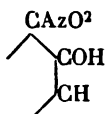
L'étude plus approfondie de ce corps nous amène aujourd'hui à

(1) *Bull. soc. chim.* (3), t. 4, p. 718. — *C. R.*, t. 110, p. 964.

(2) *Bull. soc. chim.*, (3), t. 7, p. 251, 327. — *C. R.*, 4 avril et 7 mai 1892.

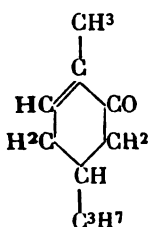
(3) *Loc. cit.*

revenir sur notre manière de voir. Ce corps est décidément un propylnitrophénol avec les groupements très probables :

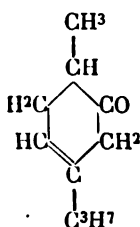


Sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ce propylnitrophénol se transforme en propylamidophénol, qui donne des sels et des dérivés acétylés que nous décrirons dans ce mémoire, puis se transforme en propylbenzine sous l'influence de la poudre de zinc.

1. — La formule de Kékulé, modifiée par Haller, nous paraît la plus favorable pour expliquer la constitution de ces dérivés particuliers du camphre et leur enchainement.



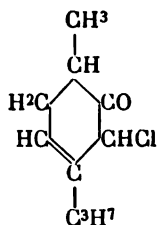
Formule de Kékulé.



Formule de Haller.

M. Haller, dès 1879, dans sa thèse de doctorat ès sciences, puis dans une conférence devant la Société chimique(1), a défendu sa formule avec de bonnes raisons. Nous en avons une nouvelle pour l'adopter.

Le camphre monochloré normal, qui est le point de départ de nos réactions, doit avoir la constitution suivante :



Ce corps, nous l'avons démontré (2), résiste à la potasse alcoolique à l'ébullition; Cl n'est donc pas fixé sur le méthyle ou le pro-

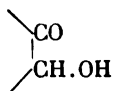
(1) *Conférences de la Société chimique*, 2 juin 1887.

(2) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 38, p. 9.

pyle. Cependant, en tube scellé à 120°, il cède son chlore à la potasse alcoolique. C'est là une raison qui nous empêche d'admettre le Cl substitué dans le CH, comme dans la benzine chlorée : on aurait une plus grande résistance à la potasse.

D'ailleurs la formation, sous l'influence de l'acide azotique, du camphre chloroxynitrosé ou chloronitré, du camphre nitré et de son isomère nitro-phénolique (1) laisse peu de doute sur le voisinage du CO et de CHCl.

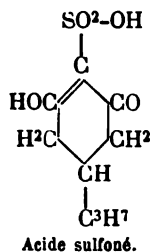
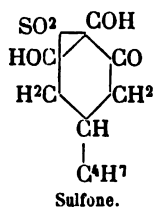
Nous avons prouvé que ce camphre monochloré pouvait être envisagé comme un éther chlorhydrique d'un groupement alcoolique



Sous l'influence de l'ammoniaque, on obtient ainsi des camphamines (2).

En traitant par l'acide sulfurique concentré ce camphre monochloré, véritable éther chlorhydrique d'alcool secondaire aromatique, il se dégage de l'acide chlorhydrique. Déjà à froid, le phénomène a lieu. Entre 50° et 60° le dégagement est assez intense. Une partie de l'acide chlorhydrique à l'état naissant donne du chlorure de méthyle avec le CH³ instable en raison de sa liaison avec un CH.

On produit ainsi les sulfoconjugués isomériques que nous avons plus particulièrement étudiés et auxquels nous attribuons les formules rationnelles :



La stabilité de ces corps en présence de la potasse bouillante et concentrée, puis de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, ne laisse aucun doute sur le caractère sulfoconjugué de ces corps. Assurément on ne saisit pas très bien la transition entre ces corps sulfonés et le camphre monochloré. Il faut admettre, sous l'influence

(1) *Ibid.* (3), t. 1, p. 417.

(2) *Ibid.* (3), t. 2, p. 715.

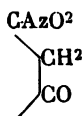
de l'acide sulfurique concentré, un trouble profond dans la molécule.

D'autre part, le côté faible de ces formules est d'impliquer, par suite de leur dissymétrie, un pouvoir rotatoire. Précisément, elles sont neutres. Nous avons fait plusieurs tentatives, dans des conditions très favorables, de faire végéter les mycodermes dans les solutions; nous ne sommes pas parvenus à opérer le dédoublement. Ces insuccès, bien entendu, ne sont pas définitifs : la question reste encore ouverte.

Dans tous les cas, une particularité curieuse de ces corps est leur désulfonation sous l'influence de l'acide azotique avec combustion des hydrogènes et passage à la série benzénique.

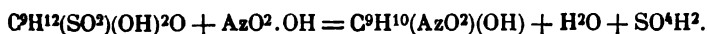
Comme nous le disions en commençant, nous avons admis qu'il se formait une nitrocétone avec un groupement CH^2 entre AzO^2 et CO . Après étude approfondie, il nous paraît aujourd'hui beaucoup plus rationnel d'admettre un nitrophénol. De nouvelles tentatives effectuées dans des conditions variables avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine nous ont décidément donné des résultats négatifs.

D'autre part, son caractère acide, la formation de sels et d'éthers, aussi bien que la propriété de teindre la laine et la soie rattachent ce corps aux nitro-phénols. La décomposition des sels par l'acide carbonique était une cause de notre hésitation. A tout peser, il nous paraît préférable de nous rattacher à une fonction générale, malgré quelques particularités, plutôt que de créer une fonction encore nouvelle dans la série aromatique, exprimée par le groupement

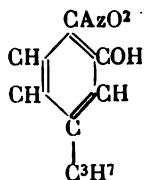


Ce sont là les raisons qui ont modifié notre manière de voir.

La réaction a lieu de la façon suivante :



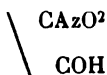
Et ce propylnitrophénol a pour constitution :



Le CO acétonique se transforme en groupe phénolique. Dans la transformation du camphre en carvacrol ou du nitrocamphre en camphonitrophénol, on constate le même phénomène assez fréquent dans la série aromatique.

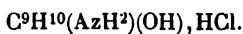
Les dérivés acétylés et éthylés que nous avons signalés se forment dans le COH. Quant au corps sodé acétylé, formé par réaction du sodium au sein du toluène, nous admettons que le sodium se substitue dans le CH voisin de AzO^2 . Cette substitution du sodium et encore mieux du potassium à l'hydrogène dans les noyaux aromatiques paraît être un fait qui se généralise. L'influence de voisinage des groupements électro-négatifs doit faciliter cette substitution.

D'autre part, nous admettons la constitution ortho



pour des raisons que nous exposerons à propos du dérivé amidé.

II. — On obtient le dérivé amidé de ce propylnitrophénol en faisant bouillir ce dernier au sein de l'eau avec un excès d'étain et d'acide chlorhydrique. L'attaque est assez lente, en raison de la faible solubilité du corps dans l'eau. Par simple refroidissement du liquide encore acide, chargé de chlorure stanneux, il se dépose de magnifiques aiguilles et lames nacrées qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur, lorsqu'on opère sur une certaine quantité de matière. Ces cristaux essorés, mis en dissolution dans l'eau tiède, sont traités par l'hydrogène sulfuré qui précipite un peu d'étain. La liqueur évaporée donne le chlorhydrate pur d'une nouvelle base répondant à la formule :



Nous avons dosé le chlore et l'azote dans ce chlorhydrate. Le carbone et l'hydrogène ont été dosés avec la base pure.

Pour matière.....	0,5048
Nous avons obtenu : azote.....	0,03652
Soit Az 0/0.....	7.23
Pour matière.....	0,295
Nous avons obtenu : chlorure d'argent.....	0,2241
Soit 0/0.....	75.99
Soit Cl 0/0.....	18.80

La formule $C^9H^{11}(AzH^2)O.HCl$ exige :

Az 0/0.	7.46
Cl 0/0.....	18.93

Pour obtenir la base pure, on dissout dans l'eau le chlorhydrate qu'on précipite par l'ammoniaque. On obtient une masse blanche hémicristalline, brunissant peu à peu à l'air par oxydation. On lave rapidement à la trompe, on fait sécher dans le vide et on fait cristalliser plusieurs fois dans la benzine. On obtient ainsi une cristallisation d'aspect lamellaire, constituée au microscope par de fines aiguilles enchevêtrées.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène ont donné :

Pour matière.....	0,2845
CO ²	0,7425
Soit C.....	0,2025
H ² O.....	0,2000
Soit H.....	0,0250

Ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	71.2	71.52
H.....	8.8	8.6

Cette base est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle fond à 122° en se colorant légèrement. Elle bout vers 260° et distille partiellement sans décomposition. Elle se dissout dans les acides et les alcalis ; les solutions alcalines sont très oxydables et se colorent en jaune-brun.

La solution alcoolique se colore en rouge vineux par le perchlorure de fer. La solution aqueuse du chlorhydrate donne une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer et formation de précipité.

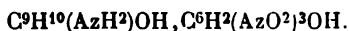
L'anhydride acétique donne des *dérivés acétylés*, que nous décrirons plus loin.

Ce sont là les caractères d'un corps phénolique. Nous retrouvons ce caractère phénolique dans la réaction suivante : en traitant ce corps amidé par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool ; puis, ajoutant la quantité théorique d'une solution aqueuse de nitrite alcalin, on obtient un corps ayant tous les caractères d'un phénol. La réaction employée a dû substituer un H à AzH^2 .

L'acide sulfurique, additionné d'acide azotique (une goutte de

AzO³H dans 1 centimètre cube de SO⁴H²), donne avec cette base une coloration rouge vif.

Une solution aqueuse d'acide picrique, ajoutée à la solution chlorhydrique de la base, donne promptement un magnifique picrate qui se précipite, peu soluble, cristallisé en belles aiguilles correspondant à la formule :



Un dosage d'azote a donné 0/0 15.09

La formule précédente exige 14.73

Le sulfate et le chlorhydrate cristallisent et sont solubles dans l'eau.

La base ne se combine pas avec l'acide acétique comme beaucoup de bases de la série aromatique.

Le ferrocyanure de potassium donne également un ferrocyanure cristallisé, peu soluble dans l'eau mais qui s'altère peu à peu.

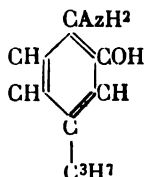
Le chlorure de platine donne un chloroplatinate insoluble, de couleur marron, qui est très oxydable comme les chloroplatinates des amidophénols.

L'hydroxylamine et la phénylhydrazine ne réagissent pas, essayées dans des conditions variables.

Enfin nous avons chauffé au rouge sombre, dans un courant d'hydrogène avec un excès de poudre de zinc, 40 à 50 grammes de substance. Nous avons obtenu 4 centimètres cubes de liquide environ bouillant sensiblement de 150° à 157°.

L'analyse élémentaire nous a donné des chiffres correspondant à la formule C⁹H¹². Le cumène bout à 152°, la propylbenzine à 157°. Notre liquide, sans être pur, se confond avec ces hydrocarbures et non pas avec les isomères bouillant au delà de 160°.

Notre base est un propylamidophénol correspondant à la formule C⁶H³(C³H⁷)(AzH²)(OH), corps dont la constitution doit être :



La position en ortho du groupe amidé et du groupe phénolique ne sera complètement prouvée que par la réalisation synthétique de ce composé. Toutefois, une propriété importante confirme notre

hypothèse. Ce corps est un développeur photographique énergique en solution alcaline.

Or, MM. Lumière, dans un fort intéressant mémoire (1), ont prouvé ce fait, qui paraît général, que le pouvoir développeur de l'image latente en photographie se retrouve : 1° dans les corps aromatiques ayant au moins deux OH phénoliques ou un AzH^3 et un OH; 2° qu'il faut que ces deux groupements soient en *ortho* ou en *para*. La position *méta* ne donne que des corps indifférents. C'est ainsi que la résorcine pure ne développe pas, tandis que la pyrocatéchine et l'hydroquinone développent.

Les groupes amidé et phénolique du propylamidophénol, que nous décrivons, doivent être en *ortho* ou en *para* et non plus en *méta*. La position *para* nous paraît invraisemblable. Il faudrait supposer en partant du camphre des modifications de groupements d'atomes que l'on doit s'efforcer de rejeter.

Dans une note présentée à l'Académie des sciences (2), nous avons supposé une position *méta*, faisant d'ailleurs toutes réserves sur la question.

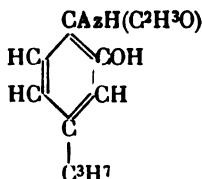
Nous venons de dire la dernière idée à laquelle plus logiquement nous nous rattachons.

III. *Dérivé monoacétylé*. — En versant sur ce propylamidophénol un excès d'anhydride acétique, on constate une élévation immédiate et très sensible de température. On précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool à 93°, qui donne des prismes incolores pouvant atteindre deux ou trois centimètres de long.

Ces cristaux ont donné à l'analyse, après dessiccation dans le vide :

Pour matière.....	0,3503
Az.....	0,021327
Soit 0/0.....	6,94
La formule $C^9H^{10}[AzH(C^2H^3O)](OH)$ exige....	7.25

Ce corps est un dérivé monoacétylé dans le groupement AzH^3 et doit répondre à la formule :



(1) *Revue générale des sciences*, 1891.

(2) *C. R.*, t. 115, n° 20, p. 825.

En solution alcoolique, il donne une coloration vert pomme avec le perchlorure de fer. Il se dissout à froid dans les alcalis, mais ne se dissout pas dans les acides. Le groupement phénolique COH paraît conservé.

Ce sont ces propriétés fondamentales qui nous font admettre que l'acétylation s'est produite dans l'amidogène.

Ce corps fond à 95-96°. Il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther.

Dérivé triacétylé. — En faisant bouillir la base avec un excès d'anhydride acétique, pendant une dizaine de minutes, même sans addition d'acétate de sodium, on obtient un dérivé triacétylé. On précipite par l'eau, on lave et on fait cristalliser deux fois dans l'alcool à 93°.

On obtient de fines aiguilles, très légères, d'une grande blancheur, qui ont donné à l'analyse, après dessiccation à 110°.

Pour matière	0,2595
Az	0,013895
Soit Az 0/0	5.35
La formule $C^9H^{10}[Az(C^2H^3O)^2]O(C^4H^3O)$ exige .	5.02
Le dérivé diacétylé exigerait	5.93

Ce corps fond à 138°-139° en un liquide incolore, qui reste en surfusion. De 200-250°, sous la pression ordinaire, il distille en se décomposant légèrement avec production d'acide acétique.

Il est soluble dans l'alcool et le chloroforme, mais il est insoluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, et insoluble dans l'eau.

Il est insoluble dans les acides et les alcalis. L'ébullition dans l'eau, fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le laisse inaltéré. L'ébullition, au sein de la potasse ou de la soude, amène la dissolution avec saponification, puis altération. Le liquide jaunit, puis rougit.

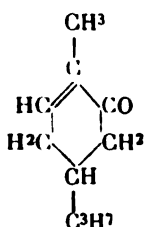
En résumé, ces dérivés acétylés confirment absolument la nature de ce propylamidophénol, en même temps que ses autres propriétés et son mode de génération confirment la constitution que nous avons donnée.

N° 8. — Sur la constitution du camphre ;
par M. P. CAZENEUVE.

Il n'est pas de corps en chimie qui ait été l'objet de plus d'hypothèses que le camphre à propos de sa formule de constitution. La

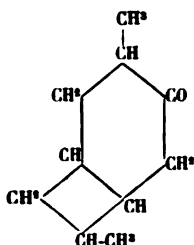
raison en est que ce corps, abordé dans le cours de ce siècle par un grand nombre de chimistes, a été le point de départ de dérivés aussi multipliés qu'imprévus, en même temps que le défaut de réalisation synthétique donnait libre carrière à toutes les suppositions.

L'opinion de Kékulé attribuant au camphre un noyau paracyménique, a rallié, il faut en convenir, la plupart de ceux qui ont étudié la question. La facile production du paracymène aux dépens du camphre dans des conditions variables, ainsi que la production du carvacrol, ont paru des raisons suffisantes. Le camphre serait donc la cétone d'un hydrocymène correspondant à la formule :



Depuis quelque temps, des doutes s'élèvent sur l'existence du groupe isopropyle dans la molécule. M. Norman Collie (*D. ch. G.*, t. 25, p. 1108) admet que le carbone du soi-disant groupe isopropyle constitue une chaîne fermée tétraméthylénique soudée à un noyau hexaméthylénique de manière à donner un double noyau comme dans la naphthaline.

Le camphre serait :

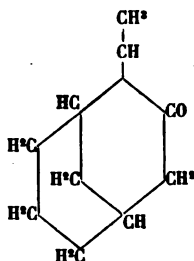


Les raisons qu'il invoque sont les suivantes : le camphre, suivant l'intervention de tel ou tel agent, donne soit du toluène, soit du xylène, soit du pseudocumène ou enfin du paracymène.

La formation de ces hydrocarbures aurait lieu par rupture en un point différent du noyau tétraméthylénique.

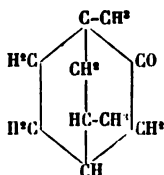
M. Oddo (*Estr. della gazz. chim. Ital.*, t. 21, vol. II ; 1891)

se rallie à cette conception, admettant toutefois que le noyau latéral est relié en méta. On aurait ainsi :



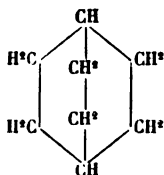
L'idée de ce chimiste est d'expliquer, par la formule de l'acide camphorique dérivé avec deux carboxyles en méta, la formation de l'hexahydrométaxylène.

M. Bouveault (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 7, p. 527 ; 1892) vient également de proposer une nouvelle formule. Il admet une liaison para avec le concours d'une chaîne carbonée formée par le groupe isopropyle. Le camphre serait :

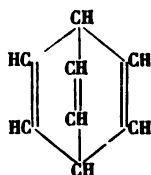


dérivant d'un double noyau hexaméthylénique. Ce chimiste s'autorise de la formule de l'atropine et de la tropidine adoptée par Merling (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 8, p. 165) pour préparer le lecteur à adopter sa propre hypothèse et lui enlever le caractère un peu imprévu qui frappe tout d'abord l'esprit. Très ingénieusement d'ailleurs, il montre comment cette formule peut expliquer les isoméries des terpènes.

La formule de M. Bouveault a un côté faible. Il faudrait, pour qu'elle fût justifiée, que le camphre ou camphène fût transformé expérimentalement en hydrocarbure hexaméthylénique :



ou bien en celui-ci, isomère du styrolène :



M. Bouveault émet cette opinion, qui serait d'ailleurs partagée par M. Maquenne, que le paracymène dérivé du camphre peut résulter de l'action des réactifs sans que ce noyau préexistât dans la molécule. Au sujet de la formule qu'il propose, il conviendra qu'il ne peut même invoquer la raison d'un lien expérimental de cette nature. On peut dire que, d'une façon générale, tous nos schémas atomiques doivent reposer sur l'enchaînement des réactions. L'hydrocarbure *fondamental*, dans la chimie du carbone, qui apparaît en plus grande abondance dans une réaction aussi peu énergique que possible, devient, de par l'expérience, le squelette de la molécule.

Dans le cas du camphre, la production du paracymène est aussi éloquente que celle de l'anthracène aux dépens de l'alizarine. Il ne manque pour étayer l'hypothèse du noyau paracyménique que la réalisation du camphène par hydrogénation. Nos méthodes hydrogénantes, peu variées jusqu'à présent, sont sans doute la cause de nos échecs dans cette voie.

Nous connaissons, il est vrai, des hydrures synthétiques dans la série aromatique (hydrures de la naphthaline, du toluène, du xylène, etc.), mais ce sont des produits obtenus dans des conditions limitées. Des méthodes variées et générales d'hydrogénation nous échappent. De là le retard pour la réalisation synthétique des terpènes.

L'objection que nous faisons à la formule hypothétique de M. Bouveault, nous la faisons aux formules de M. Oddo, puis de M. Collie.

M. Oddo veut expliquer comment le camphre donne de l'acide camphorique avec deux carboxyles en méta, sous prétexte que l'acide camphorique se transforme en hexahydrométaxylène. On remarquera que la dérivation du paracymène du camphre, qui ne paraît pas à ce chimiste une raison suffisante pour donner au camphre un noyau paracyménique, devient un motif suffisant pour construire une formule, lorsqu'il s'agit de lier l'acide camphorique au métaxylène. Nous ajouterons en passant que ces chimistes

oublent trop également les faits apportés par M. Friedel en faveur de l'acide camphorique envisagé comme acide-alcool.

En somme, MM. Oddo et Collie adoptent leur chaîne fermée tétraméthylénique pour expliquer que le camphre donne du toluène, du xylène et du pseudocumène avec le chlorure de zinc et la poudre de zinc.

Si on veut bien analyser les faits, on constate avec M. Montgolfier (*Ann. Chim. Phys.*, [5], t. 14, p. 98) que le chlorure de zinc donne régulièrement du cymène et surtout du paracymène. On peut aussi obtenir des produits de la modification de ce dernier, homologues inférieurs, puis des carbures forméniques et éthyléniques, mais cela dans une action destructive avancée.

Fait qui n'est pas assez remarqué, le camphre donne très abondamment du paracymène, sous l'influence de divers réactifs.

L'anhydride phosphorique en donne une proportion très forte (Armstrong et Miller).

Ces résultats sont confirmés par M. Leser, directeur de l'usine Stéphane Girard à Fontaine-sur-Saône, à l'obligeance duquel nous devons les renseignements suivants :

1200 grammes de camphre ont été traités par leur poids de P_2O_5 dans quatre ballons pour diviser l'opération. On a obtenu 700 grammes de paracymène distillant en 10° .

Ces 700 grammes ont été rectifiés sur 100 grammes de P_2O_5 et ont donné 500 grammes de paracymène distillant en 3 degrés, d'où :

Rendement en produit pur.	50 %
Rendement en produit brut	58

Une deuxième opération dans les mêmes conditions a donné pour 1200 grammes de camphre 735 grammes produit brut et 620 grammes produit pur, d'où :

Rendement en produit pur.....	51,6 %
Rendement en produit brut.....	61,0

Le pentasulfure de phosphore donne du cymène presque pur (Pott. *D. ch. G.*, t. 3, 121). Il donne également du thiocarvacrol (Flesch, *D. ch. G.*, t. 6, 478), corps qui confirme encore le noyau paracyménique.

En chauffant, comme Spica, du camphre avec un mélange de soufre et de phosphore amorphe, nous avons obtenu un rendement de 59 0/0 en paracymène pur. La réaction se fait tranquillement dès que le camphre atteint son point de fusion. En chauffant à 170° pendant vingt heures du camphre et de l'acide chlorhydrique fu-

mant, on obtient du cymène pur et de l'eau (W. Alexeyeff. *Bull. Soc. chim.* [2], t. 35, p. 107).

Nous-même avons reconnu que le camphre monochloré, obtenu par l'action de l'acide hypochloreux sur le camphre, donne du paracymène pur, si on le distille sur de la poudre de zinc.

Nous avons d'autres raisons aussi probantes, sinon plus probantes encore, à invoquer en faveur du noyau paracyménique.

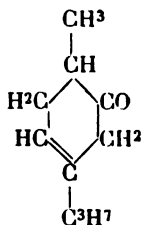
En traitant, en effet, le camphre monochloré par l'acide sulfurique concentré, on obtient des sulfoconjugués, dont les sels barytiques, soumis à la distillation sèche, donnent de l'orthocrésol, des propylphénols et des cymophénols (Voir *Bull.* (3), t. 5, p. 651).

De plus deux de ces sulfoconjugués, l'améthylcamphophénolsulfone et l'acide améthylcamphophénolsulfonique donnent par transformations successives un propylnitrophénol, d'abord regardé par nous comme une propylnitrocétone puis un propylamidophénol et enfin de la propylbenzine ou de l'isopropylbenzine, point que nous n'avons pu déterminer (1).

Par cette succession de réactions, nous avons démontré une fois de plus, que le groupe propyle préexiste dans la molécule du camphre.

Ces raisons nous font adopter le noyau paracyménique avec MM. Kékulé, Friedel et Haller, pour citer les chimistes les plus autorisés sur la question. Nous modifions toutefois la position des hydrogènes dans la formule de Kékulé et nous nous rallions plus spécialement à la formule de M. Haller, pour des raisons que nous exposons dans une note spéciale sur les sulfoconjugués du camphre et leurs dérivés.

Nous adoptons la formule :



Le dérivé monochloré a son chlore suivant le groupement $\text{C}^3\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ | \\ \text{CHCl} \end{cases}$. Ce point paraît admis. Or ce dérivé donne du

(1) Voir dans ce numéro notre note sur un Propylamidophénol dérivé du camphre.

chlorure de méthyle avec l'acide sulfurique. Il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique qui, à l'état naissant, enlève le méthyle à la molécule.

Dans la formule de M. Haller, adoptée par lui pour d'autres raisons qu'il a développées d'ailleurs dans sa thèse (*Thèse de doctorat ès sciences*, 1879), le CH^3 greffé sur un CH doit être plus instable que dans la formule de Kékulé. De là nos préférences.

Maintenant, une des objections faites à la formule paracyménique est que le camphre se comporte comme un corps saturé, tandis que sa formule le fait passer pour divalent.

On conviendra que ce caractère saturé du camphre est absolument relatif. Ce corps offre la propriété de contracter des combinaisons avec un très grand nombre de corps. Ces combinaisons sont dites moléculaires : elles sont facilement décomposables, comme l'est l'hydrate de chloral ; elles n'en sont pas moins réelles et peuvent s'expliquer par cette divalence du camphre entrant en jeu.

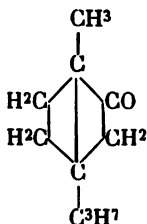
Le camphre se combine ainsi avec les phénols, l'aldéhyde, l'acide cyanhydrique, etc., etc. On connaît le composé :



Nous savons bien que nos formules atomiques généralement négligent ces combinaisons dites moléculaires. Notre langage écrit ne se prête pas, dans la plupart des cas, à beaucoup de précision pour exprimer les liens des atomes dans ces combinaisons instables. Ces liens n'en sont pas moins réels.

Peut-être serait-il raisonnable d'expliquer par cette divalence du camphre les combinaisons instables qu'il forme avec un grand nombre de molécules organiques ou minérales ?

En dehors de la formule de Kékulé deux formules paracyméniques ont été proposées. Nous citerons d'abord la formule de Bredt, qui a joui d'une certaine faveur en Allemagne :

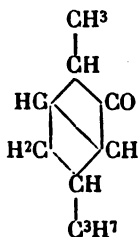


M. Friedel dans un article récent (1) l'a combattue avec de bonnes

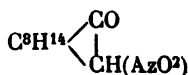
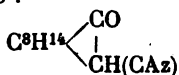
(1) Voir *Deuxième supplément au Dict. de chim. de Wurtz*, art. CAMPHRE ET DÉRIVÉS (CONSTITUTION), p. 932.

raisons, auxquelles nous nous associons pleinement. Nous n'y reviendrons pas.

Nous ajouterons que cette formule implique une grande stabilité du méthyle, comparable à celle de ce radical dans le toluène. Or précisément dans le camphre, nous venons de le dire, le méthyle est instable. Une autre objection vise la formule :



laquelle ne peut expliquer le caractère acide des camphres cyané et nitré, dont le mode de génération et la fonction impliquent les groupements :



En résumé, aujourd'hui que de nouveaux faits ont été découverts, nous sommes plus autorisés que jamais à répéter ce que disions il y a deux ans (1) : « Un cortège de faits imposants donne un appui sérieux à la conception théorique de Kékulé. Les découvertes de l'avenir pourront peut-être infirmer ou prouver telle ou telle position des hydrogènes ou du carbonyle par rapport aux autres groupes. La formule de Kékulé n'en restera pas moins fondée dans ses traits essentiels. »

**N° 9. — Faits pour servir à l'histoire de la gomme arabique ;
par M. A. BÉCHAMP.**

Sur la présence d'une zymase dans la gomme Sénégal et sur l'action de l'acide gummique sur l'empois de fécule. — Dans une précédente communication (2), j'ai annoncé que la gomme arabique, celle qu'on nomme Sénégal, contient naturellement une substance albuminoïde de l'ordre des zymases ; c'est ce qu'il s'agit de démontrer.

L'idée de rechercher une zymase — quelque chose de semblable à la diastase — dans la gomme, pourrait paraître étrange quand

(1) Conférence devant la Société chimique de Paris (voir *Revue scientifique*, 1901) : *Le camphre et la série térébénique*.

(2) *Bull. soc. chim.* (3), t. 7, p. 592.

on n'est pas au courant de la théorie qui l'a suggérée. C'est pourquoi une courte introduction historique n'est peut être pas superflue pour montrer comment cette recherche était rationnelle.

Il y a tantôt quarante ans, on ne savait rien de la relation qui lie ce que l'on appelait les ferments solubles aux ferments insolubles, à la levure de bière, par exemple, que Cagniard de Latour avait depuis longtemps considérée comme organisée et vivante. Plus généralement, on ne savait rien non plus des relations qui lient les ferments solubles à l'organisation anatomique des êtres vivants quelconques : la diastase à l'orge germée et à l'orge elle-même, la synaptase aux amandes, la gastérase aux glandes gastriques, la diastase salivaire aux glandes salivaires, la pancréatine au pancréas, etc., etc.

A cette époque et beaucoup plus tard, la diastase et la levure de bière étaient, au même titre, appelées des ferments; si bien que Liebig, pour soutenir que la levure n'était, selon lui, ni organisée ni vivante, invoquait la diastase et la synaptase, qui, étant solubles, ne pouvaient être regardées comme étant organisées et vivantes et qui, pourtant, saccharifiaient : l'une, la fécule; l'autre dédoublait l'amygdaline, c'est-à-dire, comme on disait alors, qui faisaient fermenter la fécule et l'amygdaline.

C'est que, pour Liebig et pour la plupart des chimistes et des physiologistes de cette époque déjà lointaine, la levure et la diastase étaient considérées : la première, comme une matière albuminoïde insoluble en état d'altération; la seconde, comme une matière albuminoïde soluble dans un autre état d'altération, communiquant cet état aux substances dont elles opéraient la décomposition ou la transformation.

Et, Claude Bernard lui-même, jusqu'à la fin de sa vie, resta fidèle à la doctrine de Liebig, soutenant, contre Mialhe, que la diastase salivaire de la salive humaine était une matière en décomposition ou putréfaction.

Or, dans un mémoire publié en 1857, je démontrais que les moisissures qui se développent dans l'eau sucrée exposée au contact de l'air, intervertissent le sucre de canne grâce à un agent, formé en elles, que je comparais à la diastase. Je démontrai enfin que la levure de bière, elle aussi, opère l'intervention du sucre de canne, grâce à la sécrétion d'un agent analogue que j'ai isolé, et pour lequel j'ai formé le mot *zymase*, pour exprimer qu'il avait pour origine la cellule de la levure de bière elle-même; qu'il était un produit élaboré dans cette cellule et non point une matière altérée en voie de décomposition.

Plus tard, en développant ce point de vue par de nouvelles observations, je disais : La zymase est la substance qui, dans les moisissures de l'eau sucrée, comme dans la levure, est le ferment glucosique du sucre de canne, comme la diastase dans l'orge germée est le ferment glucosique de la fécule. Et, en généralisant, je disais encore : Une zymase est toujours le produit de l'activité d'une cellule ou d'un groupe de cellules vivantes ; spontanément, aucune matière albuminoïde ou autre ne devient une zymase ou n'acquiert des propriétés de zymase ; partout où celles-ci apparaissent, on est sûr de trouver quelque chose d'organisé (1). Et au mot *zymase*, dans le *Dictionnaire de la langue française* de Littré, on peut trouver cette définition des zymases dès 1869.

Cependant, on croyait si peu à la relation que j'avais découverte entre les zymases et l'organisation cellulaire, que, longtemps après, M. Pasteur soutenait encore qu'il n'y avait aucune propriété intervertissante dans la levure, ajoutant que la diastase n'est pas formée par des cellules autonomes et qu'il en était de même de la pepsine, de la synaptase et des ferments solubles du pancréas (2).

Répondant à M. Pasteur, dont l'assertion qui précède contredisait toute l'économie de mes recherches et de la théorie qui en découlait, j'ai accentué la démonstration en prouvant que, dans des cellules autonomes, ce sont les microzymas de ces cellules qui sont les agents vivants producteurs de ces zymases. Je démontrerais, en effet, que les microzymas de l'orge germée et de l'orge elle-même fluidifient l'empois de fécule et le saccharifient ; que les microzymas des cellules du pancréas possèdent la même propriété ; que les microzymas des cellules des amandes dédoublent l'amygdaline comme la synaptase et, enfin, que les microzymas des cellules de levure intervertissent le sucre de canne (3).

J'ai, enfin, donné à cette théorie générale de l'origine des zymases sa consécration dernière en démontrant que les microzymas des glandes gastriques digèrent les matières albuminoïdes exactement dans les mêmes conditions que la pepsine ; et les microzymas du pancréas les mêmes substances albuminoïdes, dans les mêmes conditions que la pancréatine ; et, en outre, que les microzymas du sang, dans la fibrine, eux aussi sécrètent une zymase, puisqu'ils sont capables de fluidifier l'empois de fécule.

Cette théorie de l'origine des zymases me paraissait adéquate

(1) *Comptes rendus*, t. 66, p. 421.

(2) *Ibid.*, t. 83, p. 5.

(3) *Ibid.*, t. 83, p. 358, 1876.

aux faits et pouvoir s'énoncer ainsi : partout où l'on découvre un ferment soluble, il y a une cellule vivante ou des microzymas ; réciproquement, partout où existent des cellules ou des microzymas, on doit s'attendre à trouver un ferment soluble d'une fonction donnée.

Or, la gomme arabique, qui est exsudée d'un végétal pendant la vie, c'est-à-dire d'un acacia, d'un être organisé constitué vivant par des cellules, des tissus et ceux-ci par les microzymas, contient vraiment une matière albuminoïde ; on peut le démontrer de deux manières : 1° en chauffant le mucilage de la gomme avec une solution concentrée de potasse caustique, ce qui détruit la matière azotée avec dégagement d'ammoniaque ; 2° en ajoutant à ce même mucilage une petite quantité de réactif de Millon et en chauffant doucement, ce qui développe une coloration rouge intense, caractéristique de la matière albuminoïde. La gomme contenant une telle substance, il était donc logique d'y rechercher une zymase. Cette recherche je l'ai tentée parce qu'elle me paraissait particulièrement propre à vérifier la théorie.

J'ai, il est vrai, vainement recherché des microzymas dans la gomme ; mais cette vaine tentative prouve seulement que les microzymas de l'organisme producteur ne passent pas dans l'exsudat. Cependant j'ai vainement tenté aussi d'isoler la matière albuminoïde et la zymase en nature ; leur petite quantité et les propriétés physiques de la gomme ont été un obstacle que je n'ai pas encore appris à surmonter. Mais j'ai constaté que dans la préparation de l'acide gummique, soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide acétique, les liqueurs évaporées laissent un résidu, qui contient la matière albuminoïde et la zymase altérées. Il a donc fallu opérer sur la gomme elle-même pour conclure indirectement à l'existence d'une zymase dans cette substance naturelle. Les expériences suivantes et leur contrôle mettent le fait hors de doute.

1. Fluidification et saccharification de l'empois de fécule par la gomme arabique. — Une solution filtrée ou non filtrée de gomme Sénégal, ajoutée à l'empois de fécule, le fluidifie rapidement et le saccharifie ensuite dans les conditions suivantes :

A l'empois de 2 grammes de fécule dans 40 centimètres cubes d'eau on ajoute 6 grammes de gomme dissous dans 30 centimètres cubes d'eau ; le mélange bien intime étant maintenu à 50°, la fluidification ne tarde pas à se produire. Au moment où la fluidification limpide est achevée, la solution bleuit par la teinture d'iode ; la fécule insoluble est devenue fécule soluble. Mais si l'on abandonne le mélange à la température de 50°, on trouve, au bout de

six à douze heures, que la liqueur ne se colore plus en bleu par l'iode : la fécule a disparu, de la dextrine et du glucose se sont formés et le réactif de Fehling est énergiquement réduit, tandis qu'il ne l'était pas au moment de la fluidification par laquelle débute la transformation.

II. *A la température de 100° la gomme ne fluidifie pas l'empois.* — Si, les autres conditions restant les mêmes, on introduit la solution de gomme bouillante dans l'empois bouillant, il n'y a plus de fluidification, même après quarante-huit heures de séjour du mélange dans l'étuve maintenue à 50°.

III. *Analyse du phénomène.* — Il importait de démontrer que le phénomène était exclusivement attribuable à la guminizymase.

2 grammes de fécule pure, séchée à 120-130°, sont réduits en empois et additionnés de 6^{sr},3 de gomme dissous dans un volume d'eau égal à celui de l'empois. A froid l'action est lente, mais à 50-55° la fluidification est rapide : on attend quelques heures pour pouvoir filtrer. La liqueur étant refroidie, on en fait exactement 100 centimètres cubes. La solution filtrée produit une déviation de $\alpha_j = +4^{\circ},66$. Il s'agissait de savoir ce qui revient à la gomme et à la fécule dans cette rotation. Le calcul va nous le dire.

Le pouvoir rotatoire de la fécule est

$$[\alpha]_j = +212^{\circ}.$$

Le pouvoir rotatoire de l'échantillon de gomme employé, déterminé pour l'expérience même, était

$$[\alpha]_j = -28^{\circ},4.$$

Par le calcul on détermine aisément que la rotation imprimée par 2 grammes de fécule dans les 100 centimètres cubes de la solution est $\alpha_j = +8^{\circ},48$; et par 6^{sr},3 de gomme dans le même volume, $\alpha_j = -3^{\circ},58$. Or, la rotation du mélange doit être la moyenne de la somme algébrique des deux rotations calculées, savoir :

$$\frac{8,48 - 3,58}{2} = +4^{\circ},9.$$

La rotation trouvée, $+4^{\circ},66$, est un peu moindre ; c'est que la solution ne colore plus que faiblement en bleu violet par l'iode : il y a déjà de la dextrine formée et le réactif de Fehling est déjà réduit par la liqueur. On peut donc dire que dans le premier temps de la réaction, dans le moment où, la liquéfaction accomplie, la li-

queur colore en bleu pur par l'iode, cette liqueur contient un mélange de fécule soluble et de gomme. En effet, la solution abandonnée en vase scellé à 50°, on trouve que la rotation est tombée à $+ 3^{\circ},8$, que la liqueur ne bleuit plus d'aucune manière par l'iode et qu'elle réduit énergiquement le réactif cupropotasique, comme le ferait une solution contenant du glucose.

Il a été vérifié que le même échantillon de gomme, introduit en solution bouillante dans l'empois, ne l'avait pas fluidifié après quarante-huit heures à 50°. Alors, comme dernière vérification, on a ajouté au mélange non fluidifié une quantité égale de solution de gomme non bouillie et, une demi-heure après, la fluidification était accomplie.

b. Avec l'échantillon de gomme de cette dernière expérience, on a préparé de l'acide gummique à l'aide de l'acide chlorhydrique; après s'être assuré de sa pureté et qu'il ne contenait pas d'acide chlorhydrique, 6 grammes de cet acide gummique, dissous dans 30 centimètres cubes d'eau, sont ajoutés à l'empois de 2 grammes de fécule. Le mélange intime, après 24, 48, 72 heures de séjour à l'étuve, n'avait subi aucune trace de fluidification. C'est que, dans la préparation de l'acide gummique, la zymase est absolument éliminée. Il n'y a pas de fluidification par l'acide gummique dans ces conditions et pourtant la solution de l'acide gummique rougisait franchement le papier de tournesol.

J'ajoute que les phénomènes sont les mêmes, soit que l'on opère au contact ou à l'abri de l'air dans des appareils stérilisés.

En résumé, le succès de ces expériences ne s'explique que par la présence d'une zymase dans la gomme, zymase dont l'ébullition annihile l'énergie transformatrice, comme celle de toutes les zymases.

Voici une dernière expérience destinée à démontrer que la gummizymase n'exerce aucune action transformatrice sur le sucre de canne et sur la gomme elle-même.

IV. *La gummizymase n'agit pas sur le sucre de canne.* — On a mêlé, à volumes égaux, une solution de sucre de canne pur dont la rotation était $\alpha_j = + 25^{\circ},2$ et une solution de gomme dont la rotation $\alpha_j = - 6^{\circ},6$. Dans ces conditions la rotation du mélange devait être la moyenne de la somme algébrique des deux rotations, savoir :

$$\frac{25,2 - 6,6}{2} = + 9^{\circ},3.$$

APR 13 1922

★ L'observation directe de la solution filtrée a donné $\alpha_j = + 9^{\circ},4$.

LIBRARY

Le mélange, en vase clos, laissé à l'étuve pendant vingt-quatre heures à 50°, donnait $\alpha_j = +9^{\circ},2$.

La gummizymase n'intervertit donc pas le sucre de canne et n'agit pas sur la gomme; la solution, d'ailleurs ne réduisait pas le réactif cupropotassique.

On doit conclure de là que dans les expériences avec la fécule, celle-ci est seule transformée.

V. *Action de l'acide gummique sur l'empois de fécule.*— L'acide gummique ne fluidifie pas l'empois de fécule à la température de 50°. Il était intéressant de savoir ce qu'il en serait à 100°. Le mélange d'empois et d'acide gummique de l'expérience III. b, non fluidifié, a été maintenu, en vase clos, pendant quelques heures, dans un bain-marie en ébullition; il s'est fluidifié peu à peu et la solution réduisait faiblement le réactif cupropotassique, mais seulement à l'ébullition. L'acide gummique a agi ici comme un acide faible; mais sans qu'on puisse assurer que la réduction provient d'une transformation de la fécule, puisque l'acide gummique, dans ces conditions, finit par réduire le même réactif.

De toute manière, ces expériences obligent donc d'admettre que la gomme arabique contient une zymase transformatrice de la matière amylacée.

N° 10. — Sur la théorie générale de l'action chimique;
par M. E. MAUMENÉ.

La note lue à l'Académie par M. Raoul Pictet le 7 de ce mois sur l'*Essai d'une méthode générale de synthèse chimique* contient à titre d'« hypothèse fondamentale » l'attribution de tous les phénomènes physiques et chimiques au conflit de deux attractions : l'attraction de la matière pour la matière et l'attraction de la matière pour l'éther.

Je ne désire pas suivre M. Raoul Pictet dans les développements de cette hypothèse, mais la Société me permettra, je l'espère, de lui rappeler que la pensée d'attribuer un grand rôle à la gravitation dans les phénomènes chimiques est la base essentielle de la théorie générale que j'ai eu l'honneur de lui présenter le 7 mars 1864 par l'organe de feu M. Dumas d'abord et deux mois plus tard par celui de M. Pasteur.

J'ai caractérisé cette pensée dans toutes mes publications depuis plus de vingt-huit ans, d'abord par l'affirmation d'une action à tous égards dans tous les cas où les corps sont mis en présence à

l'état de *mélange* avant la température de l'action, c'est-à-dire où les atomes peuvent obéir à l'attraction de la matière pour la matière, et ensuite sous toutes les formes de la même pensée.

Dans une conférence faite au Champ-de-Mars sur la formation de l'image photographique (non expliquée jusque-là, 2 août dernier) j'ai présenté l'action à poids égaux comme base de la première explication de ce phénomène si important; et pour bien faire comprendre ma pensée sur l'attraction de la matière pour la matière, j'ai rappelé l'expérience absolument caractéristique du synchronisme des oscillations de pendules de même longueur et de matières diverses.

La pensée d'attribuer à la gravitation un rôle dominant dans les actions chimiques m'a servi comme base de la théorie générale à EXPLIQUER depuis le 7 mars 1864 tous les phénomènes produits dans les cas de *mélange*, et, avec la modification nécessaire, tous les autres, tous ceux de la seconde classe où les atomes de l'un des corps demeurant groupés par la cohésion sont tenus en simple *contact* pendant toute la durée de l'action.

Depuis plus de vingt-huit ans j'ai cherché par l'expérience et dans l'étude des travaux les plus appréciés depuis un siècle sur la chimie tout entière un contrôle de ma théorie générale dont la nouveauté frappait les chimistes et les physiciens mais n'obtenait pas leur faveur immédiate, comme il arrive à toute idée nouvelle.

Aujourd'hui la pensée de M. Raoul Pictet vient appuyer la mienne.

Mais je prie la Société de considérer les avantages pratiques de ma théorie dont les calculs sont simples et se bornent à la règle de trois, rien de plus. Pas une action chimique ne demande davantage. La méthode de M. R. Pictet n'est pas à la portée du grand nombre.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'homopyrocatechine et sur deux dérivés nitrés de l'homopyrocatechine; H. COUSIN [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 36, p. 302]. — Pour préparer l'homopyrocatechine, on traite par le gaz iodhydrique le créosol chauffé à 180°, puis on soumet le produit à la distillation fractionnée : l'homopyrocatechine passe dans la fraction bouillant à 230-265°. Cette fraction est purifiée par dissolution dans l'eau bouillante, évaporation au bain-marie de la liqueur filtrée et distillation dans le vide du résidu ainsi obtenu.

L'homopyrocatechine (11 gr.) dissoute dans l'éther (500 c. c.) et additionnée d'acide nitrique fumant (4 c. c.) fournit un dérivé mononitré $C^7H^7AzO^1$. Pour isoler ce dernier, on lave le produit à l'eau ; on recueille la couche étherée, on l'évapore et on distille dans un courant de vapeur d'eau : il passe des gouttelettes huileuses, qui cristallisent dans l'eau bouillante en lames jaunes, fusibles à 79-80°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Ce corps commence à se décomposer vers 180°. Les alcalis le colorent en rouge.

On obtient un dérivé isomérique avec ce produit en ajoutant du nitrite de sodium (18^{gr},50) à une solution d'homopyrocatechine (5 gr.) dans l'eau (150 c. c.), et en traitant le produit par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à dégagement de vapeurs nitreuses. On épuise par l'éther, qui dissout le dérivé nitré ; on purifie par quelques cristallisations dans le benzène bouillant. Petites aiguilles jaune de soufre, fusibles vers 180° avec commencement de décomposition, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et le benzène. Ce corps donne, avec un excès d'alcali, une belle coloration pourpre avec formation de sels plus ou moins basiques et incristallisables. En employant une quantité convenable de potasse, on obtient le sel $C^7H^6AzO^4K + H^2O$ en belles aiguilles orangées.

AD. F.

Des propriétés chimiques et physiologiques d'un bichlorhydrate cristallisé, dérivé de l'essence d'eucalyptus; ANTHOINE [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 26, p. 391]. — En faisant agir l'acide chlorhydrique liquide sur des essences d'eucalyptus de diverses provenances, l'auteur a obtenu un produit cristallisé (25 0/0 de l'essence) en lamelles nacrées, se formant au milieu d'un liquide noir. Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, ce corps fond à 50° et bout à 115° en se décomposant. Il a pour composition $C^{10}H^{16}.2HCl$. L'auteur lui donne le nom d'*eucalyptéol*.

L'eucalyptéol est presque insoluble dans l'eau, qui le dissocie lentement, presque insoluble dans la glycérine, très soluble dans l'éther, le chloroforme, les huiles grasses ou volatiles, l'éther de pétrole, l'éther acétique, l'alcool : ce dernier dissolvant le décompose en partie à froid. Il est inactif sur la lumière polarisée.

On peut le sublimer dans un courant de gaz chlorhydrique. Les alcalis le décomposent lentement à froid, rapidement à chaud avec formation d'un hydrate de carbure; l'eau bouillante agit de même.

Au point de vue physiologique, l'eucalyptéol ralentit légèrement l'action des ferments solubles (diastase, pepsine, pancréatine) et empêche absolument les fermentations provoquées par les germes atmosphériques.

AD. F.

Action de la formaldéhyde sur les matières alimentaires; JABLIN-GONNET [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 26, p. 387]. — Les expériences de l'auteur ont porté sur les vins, les bières, les cidres, les sirops, les confitures, les tomates, les conserves de légumes, etc. A des doses variant entre 0,0005 p. 1000 et 0,01 p. 100, l'aldéhyde méthylique assure la conservation des matières alimentaires, la température variant pendant les essais entre 10 et 60°.

En outre, la viande de boucherie plongée pendant cinq minutes dans une solution d'aldéhyde formique à 5 0/0 se conserve à l'air libre pendant huit jours, à une température comprise entre 22 et 30°.

AD. F.

Recherches sur le passage des solutions de caséine à travers la porcelaine; L. HUGOUNENQ [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 26, p. 109 et 155]. — L'auteur s'est proposé d'étudier les changements de composition qu'éprouvent, par le fait de leur filtration à travers la porcelaine, les milieux

propres à la culture des microbes pathogènes. Ses premières recherches ont porté sur les solutions alcalines de caséine. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

Les filtres en porcelaine laissent passer très inégalement les substances albuminoïdes ; la porcelaine d'amiante est traversée plus facilement que le biscuit des bougies Chamberland ; la vitesse de filtration est plus grande avec des bougies ayant servi un grand nombre de fois.

La proportion de la caséine qui traverse le filtre augmente avec l'alcalinité de la solution. Elle est plus considérable avec des appareils neufs qu'avec des appareils ayant servi.

Quelques substances albuminoïdes abandonnent à la surface extérieure de certaines bougies un résidu qui ne traverse jamais, sans être pour cela fixé dans les pores de la porcelaine ; cependant une petite quantité d'albumine reste fixée dans la pâte et résiste aux eaux de lavage. La porcelaine d'amiante semble retenir moins de matière que la bougie Chamberland.

La filtration à travers la porcelaine de certaines substances albumineuses s'accompagne de modifications. Des gaz se dégagent ; la proportion de caséine précipitable par l'acide acétique subit une diminution considérable, et qui, dans certains cas, peut atteindre le tiers du poids total.

On ne peut pas conclure de la composition chimique d'un milieu de culture contenant des matières albuminoïdes à la composition chimique de ce même milieu après stérilisation sur bougie, au moins en ce qui concerne la nature et la proportion des matières albuminoïdes.

AD. F.

Essai des bicarbonates alcalins; VIZERN [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 36, p. 385]. — La méthode proposée est basée sur le principe suivant : les bicarbonates contiennent la quantité d'acide carbonique nécessaire pour transformer en carbonate neutre une nouvelle quantité d'alcali, exactement égale à celle qu'ils renferment. Elle consiste : 1° à déterminer la richesse du sel en alcali, à l'aide d'une liqueur sulfurique normale, en présence d'hélianthine comme indicateur ; 2° à additionner un poids connu du sel d'un excès de soude caustique ; 3° à déterminer le nouveau titre du sel en alcali, en présence d'hélianthine ; 4° à additionner ce sel d'une quantité suffisante de chlorure de baryum, puis y doser l'alcali caustique libre, à l'aide d'une liqueur titrée d'acide sulfurique, en présence de phtaléine du phénol comme indicateur.

AD. A.

Précipitation des phosphates et des arséniates par le molybdate d'ammoniaque; B. MOREAU [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 36, p. 157]. — La précipitation des phosphates et surtout des arséniates par le réactif molybdique présente des irrégularités suivant les proportions des éléments mis en présence. Avec les arséniates, tantôt on obtient un précipité abondant, tantôt la liqueur se trouble à peine, ou même devient simplement jaune et reste limpide; avec les phosphates, la réaction est plus nette, mais exige néanmoins l'emploi de certaines précautions.

L'auteur recommande la préparation suivante pour le réactif : on dissout 12 grammes de molybdate d'ammoniaque dans 10-15 grammes d'eau tiède, et on verse cette solution dans un mélange de 145 grammes d'acide azotique ($d=1,2$) et de 30 grammes d'eau. Il ne se fait pas de précipité, et on obtient immédiatement une liqueur limpide, qu'on porte au bain-marie pendant 10 ou 15 minutes. On complète enfin à 1 litre avec de l'eau distillée, on laisse déposer pendant quelques heures et on décante.

L'addition d'acide azotique au réactif molybdique est généralement recommandée. Il faut néanmoins que la quantité de l'acide, par rapport au réactif, ne dépasse pas une certaine proportion, variable suivant qu'on a affaire à un phosphate ou à un arséniate. Pour les phosphates, un excès d'acide ne fait que faciliter la précipitation, à moins toutefois que le volume de l'acide ne devienne égal à 10 fois celui du réactif, car, dans ce dernier cas, le précipité ne se fait plus, même à l'ébullition. Avec un arséniate, on n'obtient plus de précipité dès que le volume d'acide atteint 2 fois celui du réactif.

Il faut aussi, pour obtenir une réaction nette, que la quantité d'acide phosphorique et surtout d'acide arsénique à mettre en présence du réactif soit proportionnelle à la quantité d'acide molybdique. Enfin, la dilution plus ou moins grande du réactif par la solution à essayer exerce une influence considérable sur la facilité avec laquelle se fait la précipitation.

En résumé, pour procéder à la recherche d'un arséniate ou d'un phosphate, on devra procéder de la façon suivante : mettre dans un tube environ 2 centimètres cubes de réactif, le porter à l'ébullition en évitant de chauffer sa surface (car il y aurait précipitation d'acide molybdique), puis ajouter quelques gouttes de la solution à analyser. On porte à l'ébullition, s'il est nécessaire, et on obtient alors un précipité très net dans le cas d'un phosphate ou d'un arséniate. En opérant ainsi, la réaction est très sensible et la pré-

ciation se fait encore avec des solutions contenant 1 gramme d'acide phosphorique dans 10 litres d'eau, ou 1 gramme d'acide arsénique dans 1300 grammes d'eau.

On peut appliquer les considérations précédentes au dosage des acides phosphorique ou arsénique. Le mode opératoire est le suivant : on prend 60 centimètres cubes de réactif, on le chauffe au bain-marie presque bouillant, on vérifie qu'il ne se trouble pas, puis on y ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique, 20 centimètres cubes de la solution de phosphate ou d'arséniate à 1 0/0 environ, et enfin 6 à 8 grammes de nitrate d'ammoniaque en cristaux. On chauffe au bain-marie bouillant pendant un quart d'heure, en ayant soin d'agiter aussi souvent que possible. On recueille le précipité et on le traite par la méthode ordinaire, soit en le pesant tel quel, soit en le transformant en phosphate ammoniaco-magnésien.

AD. F.

Poids moléculaires du sodammonium et du potassammonium; A. JOANNIS (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 820).

— On ne pouvait appliquer la loi de l'abaissement des points de congélation, le seul dissolvant possible étant l'ammoniaque, liquide qui ne se solidifie que vers -80° . Mais on pouvait chercher si la loi de l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur était applicable à ce liquide. Un essai fait avec la naphthaline a prouvé que l'ammoniaque liquéfiée suivait cette loi. On a fait alors l'expérience avec les corps en question.

Les résultats des expériences se traduisent par les formules $(\text{AzH}^3\text{Na})^2$ et $(\text{AzH}^3\text{K})^2$.

P. A.

Essai d'une méthode générale de synthèse chimique : Expériences; Raoul PICTET (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 814). — Après avoir essayé (*C. R.*, t. 115, p. 708), une *méthode générale de synthèse chimique* non susceptible d'analyse, l'auteur, pour vérifier ses vues, a fait une première série de nombreuses expériences pour démontrer que *toute réaction chimique cesse aux très basses températures*.

Nous choisissons les principaux types d'expériences :

Acide sulfurique solide et soude caustique. — En plaçant à -125° un mélange de soude pulvérisée et d'acide sulfurique à 89 0/0 congélabile à -56° , on n'observe aucune réaction. Si on retire la masse du milieu refroidissant, la réaction se déclare très violente à -80° .

Expériences analogues avec la *potasse*, l'*ammoniaque*, le *sel marin*.

Acide sulfurique liquide et carbonates. — L'acide sulfurique à 35 0/0 ne se congèle qu'à -88° . Cet acide ne commence pourtant à réagir qu'à -56° sur le carbonate de sodium, qu'à -52° sur le carbonate de calcium.

Sodium et alcool. — Aucune réaction au-dessous de -48° .

Sodium et acide sulfurique liquide à 35 0/0. — Rien au-dessous de -50° .

Acide sulfurique et chlorure de baryum. — En solution alcoolique, la précipitation ne se fait qu'à partir de -70° .

Acide chlorhydrique et nitrate d'argent. — En solution alcoolique, la réaction n'apparaît qu'à -90° .

Potasse et phénolphthaléine. — La teinte rouge n'apparaît dans l'alcool qu'à -100° .

Voici les conclusions de l'auteur :

1° Entre -155° et -125° aucune réaction chimique.

2° Les réactions sensibles, comme l'effet des acides sur la teinture de tournesol, etc., se produisent à plus basses températures que d'autres réactions très énergiques, sodium métallique sur l'acide sulfurique par exemple.

3° Dans toutes les réactions chimiques, on peut trouver deux phases, suivant la température à laquelle on opère :

A. La réaction lente qui se produit au-dessous d'une température limite, spéciale pour les corps mis en présence; cette réaction se manifeste sous l'influence de l'étincelle électrique ou spontanément, suivant l'écart qui existe entre la température actuelle et cette température limite.

B. La réaction en masse, dans laquelle l'élévation de température, produite par les parties qui réagissent, communique aux parties voisines assez de chaleur pour les faire aussi réagir; c'est une sorte d'embrasement général, qui n'est modéré que par les conditions physiques imposées au rapprochement des particules qui se combinent.

Dans la plupart des cas, pour obtenir et conserver la réaction lente, il faut enlever par rayonnement la chaleur développée par la combinaison, sans quoi la température passe très vite à la limite de la réaction en masse.

4° L'étincelle électrique semble être le meilleur excitant pour provoquer la réaction lente.

5° Il est donc expérimentalement constaté que toute réaction chimique commence toujours par une période d'énergie négative,

c'est-à-dire dans laquelle il faut *fournir du travail extérieur* aux composants pour permettre leur combinaison.

Le travail chimique appelé par M. Berthelot *travail préliminaire ou préparatoire* est donc un fait général dans la nature. P. A.

Sur la température du maximum de densité des solutions aqueuses; L. de COPPET (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 606). — Des recherches de Despretz, remontant à 1839 et de celles de l'auteur (1871), on peut conclure la loi suivante :

Les substances de constitution semblable (et quelquefois des substances de nature très différente) ont sensiblement le même abaissement moléculaire de la température du maximum de densité.

Cette loi se vérifie dans les mêmes limites que la loi relative à l'abaissement du point de congélation. On sait, en effet, que le

rapport $\frac{C}{M}$ (C étant l'abaissement du point de congélation, M le

poils de substance dissoute dans 100 grammes d'eau) n'est pas toujours constant quand M augmente; mais qu'il est souvent crois-

sant, quelquefois décroissant. Il en est de même du rapport $\frac{D}{M}$ (D étant

l'abaissement de la température du maximum de densité), et, cir-

constance à remarquer, $\frac{D}{M}$ est croissant quand $\frac{C}{M}$ est croissant, et

décroissant quand $\frac{C}{M}$ l'est aussi. Il n'y a d'exception que pour l'al-

cool éthylique (1). Les mélanges d'eau et d'alcool se conforment à la loi du point de congélation, mais le déplacement de leurs températures du maximum est tout à fait anormal.

Il existe aussi une relation intéressante entre l'abaissement de congélation (C) et l'abaissement de la température du maximum de densité (D). Toutes les substances étudiées jusqu'à présent (à l'exception de l'alcool, et peut-être aussi de l'acide sulfurique) se divi-

sent en trois groupes par rapport à la valeur du rapport $\frac{D}{C}$.

Un premier groupe est formé par les substances qui abaissent la température du maximum de densité de l'eau *environ 4 fois* (en moyenne 4 fois) plus qu'elles n'abaissent son point de congélation. Ce groupe comprend jusqu'à présent la *potasse caustique*,

(1) Voir le mémoire suivant.

l'acide oxalique, les chlorures de sodium, de potassium et de calcium, et l'iodure de potassium.

Un second groupe comprend des substances qui, comme le *sucré* et les *carbonates et sulfates alcalins*, abaissent la température du maximum 7 à 8 fois plus que la température de congélation.

Enfin, pour un troisième groupe, qui n'a d'autre représentant, pour le moment, que le *sulfate de cuivre*, le rapport entre les deux abaissements est environ 11 ou 12.

On voit que les trois valeurs du rapport $\frac{D}{C}$ sont entre elles sensiblement comme 1 : 2 : 3.

P. A.

Sur la température du maximum de densité des mélanges d'alcool et d'eau; L. de COPPET (C. R., 1892, t. 115, p. 652). — On a signalé, dans le mémoire précédent, l'anomalie que présente le déplacement des températures du maximum de densité pour les mélanges d'eau et d'alcool.

Il résulte d'un tableau très complet résumant les déterminations de Despretz, de Rossetti et de l'auteur, que l'abaissement du point de congélation des solutions d'alcool dans l'eau est sensiblement proportionnel à la quantité d'alcool.

Mais l'abaissement de la température du maximum n'est nullement proportionnel à la quantité d'alcool. Pour les solutions faibles il n'y a pas d'abaissement, mais, au contraire, élévation de la *température du maximum de densité*.

Poids d'alcool dans 100 grammes d'eau.	Température des maximums de densité.
0,09 ^{gr}	+1,12
,568	+4,39
3,943	+4,02
6,21	+3,17
8,46	+1,82
10,80	—0,19
17,12	—8,48

P. A.

Préparation nouvelle du sulfure de zinc phosphorescent; Charles HENRY (C. R. 1892, t. 115, p. 505). — L'auteur a cherché un procédé pouvant donner le sulfure de zinc phosphorescent en plus grande quantité et plus facilement que

celui de M. Sidot qui consiste à faire passer pendant plusieurs heures du gaz sulfureux dans un tube sur du sulfure de zinc cristallisé.

On peut obtenir plusieurs kilogrammes à la fois d'un beau sulfure de zinc phosphorescent, en traitant par l'ammoniaque une solution parfaitement neutre de chlorure de zinc pur, en redissolvant dans un excès d'ammoniaque le précipité formé, en précipitant complètement, mais sans le moindre excès, l'oxyde de zinc ammoniacal par l'hydrogène sulfuré, en chauffant jusqu'au blanc, avec des précautions convenables, dans un creuset de terre réfractaire placé à l'intérieur d'un creuset de graphite brasqué au charbon, le sulfure de zinc amorphe parfaitement lavé et séché à l'abri de toute impureté.

Il est à signaler que tout autre sel que le chlorure donne de mauvais résultats.

P. A.

Sur la dissociation du bioxyde de baryum; H. LE CHATELIER (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 654). — Quoiqu'on enseigne couramment que la décomposition par la chaleur du bioxyde de baryum est une dissociation à tension fixe, on n'a jamais fait d'expériences précises à ce sujet.

Or, les tensions obtenues avec du bioxyde du commerce, renfermant une notable quantité d'eau, ont donné des nombres très variables pour une même température, suivant que la décomposition était plus ou moins avancée.

L'auteur chercha alors à préparer de la baryte anhydre par le carbonate et le charbon; mais il constata que cette baryte n'absorbait point d'oxygène à 500°. Si, au contraire, on faisait passer un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 20°, l'absorption marchait rapidement, mais le produit obtenu était liquide et ne se solidifiait qu'à 450°.

On s'arrêta au mode de préparation suivant. Du bioxyde de baryum plus ou moins hydraté fut chauffé à 700° dans un courant d'oxygène pur et sec aussi longtemps qu'on put constater un dégagement d'eau.

On obtient ainsi du bioxyde de baryum non pas absolument pur, mais renfermant la quantité minimum d'hydrate de baryte nécessaire pour assurer l'absorption de l'oxygène. Les tensions observées pour un degré moyen de décomposition se rapprochent beaucoup des tensions de dissociation du carbonate de chaux aux mêmes

températures. Voici les résultats des mesures faites :

Températures. °	Tensions. mm
525	20
555	25
650	65
670	80
720	210
735	260
750	340
775	510
785	620
790	670

Mais les tensions sont beaucoup plus élevées au début de la décomposition du bioxyde de baryum qui a été saturé à refus d'oxygène; elles sont au contraire beaucoup plus faibles à la fin de la décomposition.

La dissociation du bioxyde de baryum est donc un phénomène moins simple qu'on ne l'avait supposé *a priori*: il exige nécessairement l'intervention de la vapeur d'eau: l'action de présence d'un mélange fondu d'hydrate de baryte et de bioxyde de baryum est l'intermédiaire indispensable de l'absorption de l'oxygène. Dans ces conditions, la tension de dissociation ne peut pas être rigoureusement fixe; elle ne doit l'être qu'autant que le mélange fondu est saturé de bioxyde de baryum et de baryte anhydres, c'est-à-dire se trouve au contact d'un excès de ces deux corps à l'état solide. La décomposition complète du bioxyde de baryum présente donc trois phases distinctes; l'expérience et la théorie sont d'accord pour l'établir.

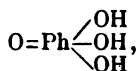
La tension qui limite la dissociation part d'une valeur très grande, théoriquement infinie lorsque le produit est saturé d'oxygène, qu'il n'y a de baryte anhydre ni à l'état libre, ni en dissolution dans la portion de matière fondue. A mesure que la décomposition avance, la tension décroît jusqu'au moment où il s'est formé assez de baryte anhydre pour qu'il en reste une partie à l'état solide. A partir de ce moment, la tension demeure constante aussi longtemps qu'il reste du bioxyde de baryum solide. Lorsque ce corps n'existe plus qu'à l'état de dissolution dans le mélange fondu, la tension commence à décroître régulièrement pour s'annuler au moment où la décomposition est devenue complète. L'importance du degré de décomposition compatible avec le maintien d'une tension fixe est d'autant plus considérable qu'il y a moins d'eau dans la matière,

mais, en même temps, l'établissement de l'état d'équilibre devient de plus en plus lent. La période de tension fixe disparaît à partir d'une certaine teneur en eau de la matière, qui est de 10 0/0 à 450° et est d'autant moindre que la température est plus élevée. La masse est alors complètement fondue.

La tension de la vapeur d'eau contenue dans l'oxygène est sans influence sur la tension de l'oxygène, aussi longtemps qu'il reste de la baryte et du bioxyde de baryum libres ; elle n'en a pas moins une importance considérable dans la fabrication de l'oxygène par le bioxyde de baryum. Le mélange fondu présente à chaque température, aussi longtemps qu'il est en présence d'un excès de ses constituants, une composition invariable et, par suite, une tension de vapeur d'eau invariable, au même titre que celle de l'oxygène (qui est égale à la tension de dissociation du bioxyde). Si la tension de la vapeur contenue dans l'air qui sert à régénérer le bioxyde n'a pas exactement la valeur convenable, il y a fixation ou élimination d'eau, et, par suite, changement de la proportion de matières fusibles. Si celle-ci diminue trop, la fixation de l'oxygène devient impossible ; si elle augmente trop, tout le bioxyde de baryum fond et est ainsi mis hors de service. La tension des vapeurs d'eau convenable est extrêmement faible, puisque, pratiquement, elle provient des imperfections des procédés de dessiccation employés qui sont théoriquement censés enlever toute l'eau contenue dans l'air. Mais l'influence de cette petite quantité de vapeur est incontestable, car l'expérience industrielle a montré qu'en poussant trop loin le perfectionnement des procédés de dessiccation, l'opération marchait moins bien. Il est très remarquable de voir que, malgré la difficulté en apparence insurmontable de régler cette tension de vapeur d'eau d'une façon convenable, on soit arrivé, par de simples tâtonnements empiriques, à utiliser industriellement une même quantité de baryte à des milliers d'opérations consécutives.

P. A.

Sur la valeur thermique des trois fonctions de l'acide orthophosphorique et sur sa constitution ;
R. de FORCRAND (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 610). — De l'étude raisonnée des chaleurs de neutralisation et de dissolution des phosphates mono-, di- et trisodiques, l'auteur conclut que la formule de l'acide orthophosphorique est bien



c'est-à-dire que les trois oxhydrides sont bien tous trois des oxhydrides acides, jouant le même rôle dans la molécule. P. A.

Sur l'analyse des mélanges d'ammoniaque et de méthylamines; H. QUANTIN (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 561).

— Le procédé est fondé sur ce fait que les méthylamines ne fournissent pas avec la magnésie de phosphate double insoluble. On distille avec un lait de chaux les méthylamines impures, que l'on recueille dans l'eau pure; cette solution est mise à digérer avec une quantité de phosphate de magnésie, récemment précipité et non séché, suffisante pour transformer en phosphate ammoniacomagnésien la totalité des bases dissoutes comptées comme ammoniaque ordinaire; on agite de temps à autre. Après vingt-quatre heures de contact, la liqueur étant restée bien nettement méthylammoniacale, la précipitation de l'ammoniaque est complète, grâce à l'insolubilité très grande du phosphate ammoniacomagnésien et à sa teneur relativement faible en ammoniaque. Ce n'est que dans le cas où le mélange est très pauvre en méthylamine, qu'il peut être nécessaire de réitérer le traitement. Le liquide, distillé avec de la chaux, fournit des méthylamines exemptes d'ammoniaque.

Pour distinguer entre elles les trois méthylamines, on transforme un poids déterminé des méthylamines purifiées en chloroplatinates; par des lavages répétés à l'alcool absolu, on enlève le chloroplatinate de triméthylamine; le poids des chloroplatinates insolubles et celui du platine résultant de leur calcination fournissent deux équations, à l'aide desquelles on détermine la proportion de mono- et de diméthylamine.

Au moyen de l'alcalinité totale des méthylamines trouvée antérieurement et des données qui précèdent, on calcule la quantité de triméthylamine. P. A.

Considérations relatives à un dichlorhydrate de terpilène; R. VOIRY [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 20, p. 499]. — M. Anthoine a décrit récemment [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 20, p. 391], un dichlorhydrate $C^{10}H^{16}.2HCl$, dérivé de l'essence d'eucalyptus et auquel il a donné le nom d'*eucalyptéol*. D'après M. Voiry le produit en question n'est autre que le dichlorhydrate de terpilène et non un corps nouveau: c'est un produit de la destruction de l'eucalyptol dans les conditions réalisées par M. Anthoine pour sa préparation. AD. F.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 13 JANVIER 1893.

Présidence de M. LEBEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. GRINER, MUTTELET, HÉBERT.

Est présenté pour devenir membre :

M. POLONOWSKY, 18, rue du Cardinal-Lemoine, présenté par **MM. FRIEDEL et PETIT.****M. EFFRONT** dépose un pli cacheté.

Il est procédé au renouvellement partiel du bureau et du conseil :

M. A. COMBES est nommé président pour 1893.**MM. ENGEL et SCHEURER-KESTNER** sont nommés vice-présidents pour deux ans.**M. VERNEUIL** est nommé secrétaire pour deux ans.**M. LINDET**, est nommé vice-secrétaire pour deux ans.**M. ROUSSEAU** est nommé vice-secrétaire pour un an.

Sont nommés membres du conseil :

MM. LEBEL, ANDRÉ, TANRET, RIBAN.

Sont nommés membres du conseil non résidents :

MM. PÉCHINEY, BUISINE.

En conséquence le bureau et le conseil sont ainsi constitués pour 1893 :

Président : **M. A. COMBES.***Vice-présidents* : **MM. EXPERT-BESANÇON, ARNAUD, ENGEL, SCHEURER-KESTNER.***Secrétaires* : **MM. HANRIOT et VERNEUIL.**SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. IX, 1893. — *Mémoires.*

5

Vice-secrétaires : MM. LINDET et ROUSSEAU.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. CLOEZ.

Membres du conseil : MM. GRIMAUX, WYROUBOFF, MAQUENNE, ADAM, GAUTIER, LAUTH, SUILLIOT, BÉCHAMP, LEBEL, ANDRÉ, TANRET, RIBAN.

Membres du conseil non résidents : MM. ŒSCHNER DE CONINCK, CAZENEUVE, PÉCHINEY, BUISINE.

M. TISSIER dépose une note sur le méthyléthyléthylène symétrique, provenant des alcools amyliques commerciaux.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 11. — Du tartrate de chaux retiré des résidus de distillerie, de son dosage et de son raffinage; par M. Ch. ORDONNEAU.

J'ai eu l'idée d'extraire, il y a quelques années, sous forme de tartrate de chaux, l'acide tartrique des vinasses de distilleries de vin. Ces vinasses étaient perdues jusqu'alors, et causaient même, par suite de leur acidité, bien des ennuis aux propriétaires en détruisant l'herbe des prairies et faisant périr aussi les grands arbres.

Les résultats obtenus ont été satisfaisants puisque l'année dernière il a été retiré ainsi près de 150,000 kilogrammes de tartrate de chaux titrant environ 50 0/0 d'acidité tartrique.

On peut admettre, en consultant les statistiques, que lors de la prospérité vinicole, en 1875, par exemple, si on avait utilisé ces résidus dans les Charentes, il eût été possible d'extraire la matière première nécessaire à la préparation de l'acide tartrique que toutes les usines d'Europe pouvaient écouler.

Le procédé employé est la saturation par la chaux qui, ajoutée seule, précipite tout le tartre et dans tous les cas avec les vinasses de vin, contrairement à ce qui a été publié.

Avec certains vins même, le quart de la chaux nécessaire à la saturation suffirait, si une forte acidité ne nuisait pas à une précipitation rapide, ce qui est essentiel industriellement afin d'éviter les fermentations. Les dosages comparatifs de l'acidité et du tartrate de chaux du vin, que je ne donnerai pas ici, en font foi.

Le procédé classique, qui consiste à traiter le liquide par la chaux et le chlorure de calcium, n'est pas applicable avantageusement, à cause de la présence de l'acide malique dans le vin. Son sel de chaux est en effet très soluble dans le chlorure de calcium; il solubilise par le fait de l'acide tartrique en formant du tartromalate de chaux qui reste dans la liqueur (1).

Avec le chlorure de calcium le précipité se forme encore plus lentement ce qui cause de fortes pertes, d'ailleurs la chaux sous cette forme est dix fois plus chère que sous forme de chaux vive.

Le tartrate de chaux obtenu contient toujours du malate de chaux : il a fourni, dès le début de son apparition sur les marchés, des mécomptes aux fabricants d'acide tartrique, parce que :

1° L'acheteur titrant la matière avec le procédé Goldemberg, a acheté quelquefois de l'acide malique dont il n'a pu tirer aucun parti;

2° Parce que, aucun procédé d'élimination de l'acide malique n'étant connu, cet acide se concentre dans les eaux-mères pendant la fabrication de l'acide tartrique et en augmente constamment la quantité, au détriment du rendement en cristaux.

Il fallait donc trouver un procédé exact d'analyse du tartrate de chaux et un procédé de raffinage.

Industriellement, il est possible maintenant, avec les vins les plus riches en acide malique, d'obtenir un tartrate de chaux brut titrant 85 à 90 0/0 et ne contenant pas plus de 5 à 6 0/0 de malate de chaux, ce qui est bien suffisant pour le raffineur; de même que l'on pourrait précipiter à volonté l'acide malique sous forme de tartro-malate de chaux, c'est-à-dire obtenir des cristaux contenant 50 0/0 de tartrate de chaux environ.

Ainsi que je l'ai dit dans une note antérieure, le tartromalate de chaux ne se forme pas en liqueur fortement acide, mais bien en liqueur neutre. Si donc on verse la vinasse sur la chaux jusqu'à saturation, on aura du tartromalate de chaux souillé d'impuretés, phosphates, alumine, fer, cuivre, etc. En opérant en sens inverse et en conservant une forte acidité, l'acide malique restera en solution et on aura du tartrate de chaux contenant peu de malate; on pourra même atténuer la proportion de malate en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la pâte de tartre, en quantité calculée.

Le tartrate de chaux riche en malate ne peut être analysé par le

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 6, p. 261.

procédé de Goldemberg qui fournit dans certains cas un excédent de 15 0/0 sur le titre.

Après des essais nombreux de modifications des divers procédés d'analyse connus, je me suis arrêté aux procédés qui suivent pour doser le tartrate de chaux contenu dans le tartre brut.

Premier procédé.— On prend 20 grammes de tartrate de chaux, échantillon général, on les pulvérise finement au mortier et on y ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique du commerce à 20°, dilués dans 100 grammes d'eau environ. On peut favoriser la dissolution en chauffant jusqu'à l'ébullition. On complète 202 à 203 grammes suivant la quantité de matières insolubles, on filtre (1). On prend 50 grammes de la dissolution froide, que l'on verse dans une fiole soufflée de 90 centimètres cubes environ. On y ajoute 2 centimètres cubes de solution d'acide citrique à 25 0/0 puis 10 centimètres cubes de solution d'acétate de calcium à 25 0/0 (2). On agite fortement. Il se forme après quelques minutes des cristaux de tartrate de chaux. On y ajoute alors 5 centimètres cubes de la même solution d'acétate, on agite et on laisse déposer pendant un quart d'heure ou une demi-heure. Tout le tartre est précipité pur.

On verse le tout sur un filtre sans plis de 9 centimètres de diamètre, on détache le tartre adhérent à la fiole avec un mince morceau de bois courbé on lave la fiole et le tartre du filtre avec 30 centimètres cubes d'eau en plusieurs fois.

Le filtre est alors ouvert et déposé sur une plaque de cuivre ou de tôle au-dessus d'un bain-marie. Le papier se dessèche assez pour permettre la séparation du tartre que l'on met dans une capsule à manche ronde en nickel de 9 centimètres de diamètre. On dessèche complètement le filtre, on détache le tartre par froissement, on l'ajoute à celui de la capsule.

La capsule est alors portée sur le bain-marie, de façon à sécher complètement le tartrate de chaux. On favorise la dessiccation en agitant la masse avec une spatule très pliante. On s'arrête dès que le tartre, que l'humidité maintenait en grumeaux, devient coulant comme du sable sec. A ce moment on retire la capsule et on pèse le tartre obtenu.

Le résultat trouvé, multiplié par 20, donne le titre du tartre puis qu'on a opéré sur 5 grammes de matière; à ce titre il faut ajouter

(1) 202 grammes pour un tartre titrant plus de 75 0/0; 203 grammes pour un tartre moins riche.

(2) Acétate de calcium, 25 grammes; eau, compléter 100 centimètres cubes.

2 0/0 pour la perte sur le filtre et la solubilité du tartrate de chaux dans le chlorure de calcium.

Il faut bien saisir le moment précis du séchage; le tartrate de chaux contient alors $4H_2O$. Chaque minute en plus fait perdre au tartre 0,1 0/0, mais comme le point est facile à saisir, car il arrive subitement en agitant la matière, il n'y a pas d'erreur de ce chef de plus de 0,20 0/0, ce qui est négligeable.

Il se forme par ce procédé du tartrate de chaux, du chlorure de calcium et de l'acide acétique libre, qui est sans action sur le tartrate de chaux. La précipitation du tartre se faisant constamment en liqueur très acide, l'acide malique, s'il existe, reste en solution et ne fausse pas les résultats.

L'acide citrique a pour but de dissoudre le phosphate d'alumine, qui forme une laque avec la matière colorante et que l'acide acétique ne dissout pas. Il est aussi sans action sur le tartrate de chaux.

Il vaut mieux précipiter en deux temps car les cristaux de tartre obtenus sont plus gros, ce qui permet de mieux saisir le moment du départ de l'humidité de la matière.

Si on voulait doser l'acidité totale d'un tartre quelconque, il faudrait opérer de la même façon, mais ajouter 25 centimètres cubes de solution d'acétate de calcium en deux fois. Cette quantité suffit pour 5 grammes de bitartrate de potasse pur et par suite le procédé est général.

Le tartrate de chaux sera lavé, recueilli et pesé. On ajoutera 2 0/0 au titre trouvé, et, en multipliant le titre tartrate de chaux par 0,576, on aura le titre acide tartrique.

Deuxième procédé. — On prend 50 grammes de la solution tartrique, que l'on verse dans une capsule de porcelaine et que l'on chauffe à l'ébullition. On ajoute quelques gouttes de solution de phthaléine du phénol, puis petit à petit, en agitant constamment, un lait de chaux clair passé au tamis de soie. On éteint le feu dès que les soubresauts apparaissent et on continue la saturation en donnant au tartrate de chaux le temps de se précipiter après chaque addition de chaux; on s'arrête lorsque la neutralité est obtenue, ce qui exige environ cinq minutes. On ajoute alors à la liqueur 2 centimètres cubes de solution citrique à 25 0/0, on agite et on laisse reposer.

Après quelques minutes, la température est à 50–60°, on décante le liquide, on verse le tartre sur un filtre sans pli de 0^m,09, on le lave avec 30 centimètres cubes d'eau.

Le tartrate de chaux est séché, comme il est dit plus haut, en

prenant des précautions pour ne pas briser le filtre. Au résultat trouvé, on ajoute 4 0/0 pour la solubilité dans la solution de chlorure de calcium chaude et la perte par le filtre.

Dans le cas même où la quantité de malate dépasserait 20 0/0, ce qui est très rare, il ne faudrait ajouter que 3 0/0 pour être plus précis, car la solubilité est alors moins grande. La quantité de malate se reconnaît à peu près à ce qui manque au titre, augmenté des matières insolubles, pour faire 100. En opérant ainsi sur du tartromalate de chaux pur ou sur un mélange des deux sels en proportion équivalente, on obtient, en agissant avec soin, un tartrate de chaux titrant 99,50 0/0 c'est-à-dire presque exempt de malate.

Ce procédé a l'avantage de servir au raffinage industriel; au lieu d'ajouter de l'acide citrique, on laisse une faible acidité qui dissout l'alumine et les phosphates. Le tartre obtenu est pur, mais à la condition de décanter la liqueur tiède, car le refroidissement complet précipite du tartromalate de chaux, qui représente environ 10 0/0 du tartre pur mis en œuvre. Ce sel est recueilli et est utilisé dans une nouvelle opération. Il contient le tartrate de chaux soluble à chaud dans le chlorure de calcium; ce tartrate ne peut se précipiter à froid dans une liqueur neutre ou faiblement acide que sous forme de tartromalate de chaux, puisqu'il est en présence de malate de chaux.

N° 12. — Du pouvoir rotatoire des moûts de raisin, en Algérie ;
par MM. H. et A. MALBOT.

Ce pouvoir rotatoire est très variable suivant le degré de maturité du raisin, la position topographique du sol, la nature des procédés cultureux.

Plusieurs moûts de Boufarik ont donné, au moment où ils ont été exprimés du raisin, une déviation de 9° à gauche, à la température de 26°, sous une épaisseur de 26 centimètres.

L'un de ces moûts, après avoir fermenté quatre jours, donnait une déviation de 6° à gauche. Son titre alcoolique exact était 10°,3. Ainsi le titre alcoolique avait augmenté beaucoup plus rapidement que le pouvoir rotatoire à gauche n'avait diminué.

Un autre moût, provenant d'un raisin de Kouba, beaucoup plus mûr que le premier, et que nous avons exprimé nous-mêmes pour nos études sur la vinification, produisait une rotation de 8°34' au début. Lorsque la fermentation s'est arrêtée (au bout de 8 jours), la rotation était de 10', toujours à gauche.

La rotation produite par un moût frais de Ben-Aknoun était

de 4°50' à gauche ; celle d'un moût, provenant d'un clos contigu et âgé de 2 jours, était de 5°30' à gauche. L'un des deux vignobles recevait du fumier de ferme ; l'autre, des engrais chimiques : les cépages étaient les mêmes d'ailleurs. La rotation, exercée par un moût d'Hammam-Rirha, âgé de 12 jours, était de 2°12' à gauche ; celle d'un vin, provenant du même clos et âgé de 16 jours, était de 6' à gauche.

Il nous paraît qu'entre le saccharose et le sucre interverti qui existait dans les raisins, il se trouve normalement, du moins dans les climats chauds, un composé lévogyre, dont la présence n'a pas encore été, à notre connaissance, signalée dans les vins, et qui a pu donner lieu à des confusions. Ce corps subsiste en quantité notable dans les vins d'Algérie, lorsque tout glucose réducteur a disparu ; mais il est possible, et même assez probable, que sa proportion initiale soit beaucoup plus forte dans les moûts.

Dans ce cas, il y aurait à élucider ses métamorphoses dans les moûts, et c'est l'objet que nous nous proposons.

Pour l'instant, nous croyons devoir indiquer les caractères suivants :

1° Si on chauffe une solution aqueuse de ce corps, pendant longtemps avec de l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui réduit très nettement et *abondamment* la liqueur cupropotasique.

Si, au contraire, on ne fait bouillir que pendant quelques minutes la solution de ce corps avec de l'acide chlorhydrique, on ne le rend pas réducteur. Si, alors, dans cette liqueur non réductrice et acide, on ajoute un peu de saccharose et qu'on chauffe quelques instants, on obtient une liqueur très réductrice.

Ainsi, le corps, que nous signalons présentement, diffère nettement du saccharose par sa plus grande résistance à se transformer en sucre réducteur. Cependant, nous avons constaté que, dans les vins, il subissait à un an d'intervalle cette transformation. Dès que nous aurons isolé ce corps, nous en présenterons la description à la Société chimique.

N° 13. — Nouvelle méthode pour le dosage du fluor ;

par M. A. CARNOT.

Le fluor entre dans la composition d'un grand nombre de substances naturelles et se rencontre aussi dans quelques produits de fabrication industrielle ; il serait souvent utile d'en fixer la proportion. Cependant on se borne le plus souvent à constater sa

présence par des essais qualitatifs, sans chercher à le doser directement. La raison en est que le dosage du fluor présente de sérieuses difficultés, surtout dans les matières qui renferment en même temps des composés de silicium ; or, la réunion de ces deux éléments est si fréquente, soit dans de véritables combinaisons, soit dans de simples mélanges accidentels, que l'on peut envisager comme très général le cas où le fluor est accompagné de silicium.

On doit à Berzélius une méthode, qui a été depuis modifiée par H. Rose, pour l'analyse de tous les silicates fluorés. Cette méthode consiste essentiellement à les attaquer par fusion avec du carbonate de soude et, au besoin, addition de silice, puis à séparer successivement les oxydes métalliques, la chaux, l'alumine et la silice, et enfin à doser le fluor à l'état de fluorure de calcium. Cette méthode a le grand avantage de pouvoir s'appliquer à tous les cas, que les minéraux soient ou non décomposables par l'acide sulfurique ; mais les opérations sont très longues et délicates.

D'autres méthodes ont été indiquées, pour opérer le dosage du fluor dans les matières qui peuvent être décomposées par l'acide sulfurique.

Wœhler (1) a proposé de dégager le fluor à l'état de fluorure de silicium, en traitant par l'acide sulfurique concentré la matière mêlée de 10 à 15 parties de quartz en poudre fine, et de déterminer la perte de poids, en évitant tout entraînement de vapeur d'eau. Ce procédé ne peut s'appliquer en présence de chlorures, ni de carbonates, ni d'aucune substance volatile ; il doit être réservé au cas des fluorures facilement attaquables par l'acide sulfurique et riches en fluor, particulièrement en vue d'essais industriels rapides.

Frésenius (2) a étudié un procédé beaucoup plus précis, fondé sur le dégagement du fluorure de silicium dans des conditions analogues et sur sa décomposition ultérieure en présence de l'eau et de la chaux sodée. On détermine l'augmentation de poids d'une série de tubes en U, où il a été retenu. Le dosage est exact, si l'on a pris les précautions les plus minutieuses pour empêcher que le courant gazeux contienne de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique ou des produits nitreux et qu'il n'apporte et n'entraîne aucune trace d'humidité. L'appareil est

(1) WÖHLER, *Poggendorff's Annalen*, p. 48 ; 1839.

(2) R. FRÉSÉNIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, traduit par L. Gautier. 6^e édition française, p. 563.

compliqué, l'opération délicate, et, s'il y a très peu de fluor, on n'a d'autre signe du dégagement de fluorure de silicium que la très légère augmentation de poids des tubes. Les matières fluorées soumises à l'action de l'acide sulfurique ne doivent contenir aucune matière organique, ni aucun carbonate.

L'appareil a été simplifié par M. Müntz (1), mais le principe est resté le même et les inconvénients n'ont pu être que faiblement atténués.

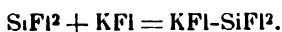
Berzélius avait employé pour le dosage du fluor un autre procédé, qui avait été repris et modifié par Henri Rose et récemment par M. H. Lasne. La matière fluorée, mêlée de silice et attaquée par l'acide sulfurique, donne du fluorure de silicium, qui est entraîné par un courant de gaz sec jusque dans un vase contenant de l'eau. La décomposition du fluorure de silicium est complétée soit par de l'ammoniaque (2), soit par de la soude caustique (3).

La silice est alors isolée le mieux possible par précipitation, et, dans la liqueur restante, le fluor est dosé à l'état de fluorure de calcium.

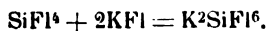
Il n'est plus nécessaire ici d'avoir éliminé tous les carbonates et les matières organiques; mais l'opération est longue et délicate; elle réussit difficilement dans le cas où le fluor est en très faible quantité.

J'ai pensé que l'on pourrait faire le dosage du fluor, plus simplement et plus exactement que par les procédés précédents, en le pesant à l'état de fluosilicate de potassium. Il faut, pour cela, transformer tout le fluor de la matière à essayer en fluorure de silicium gazeux, que l'on entraîne par un courant de gaz sec et que l'on reçoit dans une solution assez concentrée de fluorure de potassium pur; il se forme un précipité de fluorure double, c'est-à-dire de fluosilicate de potassium, dont le poids permet de calculer le fluor. Le même poids permettrait aussi de calculer le silicium, si l'on avait à faire aussi ce dosage.

La réaction est simplement exprimée par cette formule :



ou, en notation atomique,



Le dégagement du fluorure de silicium se fait dans une petite

(1) MÜNTZ, *Méthodes analytiques appliquées aux substances agricoles*, p. 14 (*Encyclopédie chimique de Fremy*).

(2) HENRI ROSE, *Chimie analytique*, t. 2, p. 884.

(3) H. LASNE, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, (2), t. 50, p. 107.

fiolle de verre à deux tubulures A, la précipitation du fluosilicate dans un petit flacon C. Un courant lent d'air parfaitement desséché est obtenu au moyen d'un aspirateur communiquant avec ce flacon.

Appareil. — En avant de la fiolle, où se fera l'attaque de la matière fluorée, sont placés deux flacons laveurs *d*, *e* (*fig. 1*) à demi

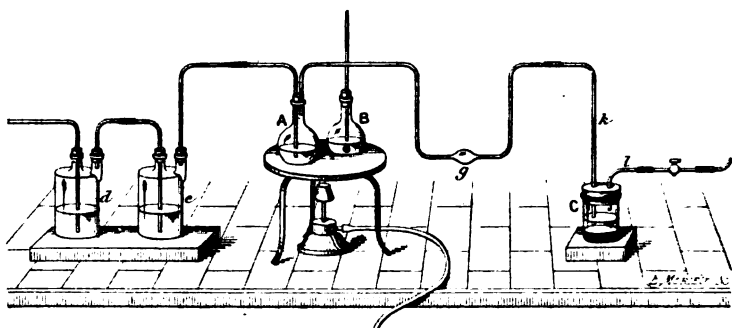


Fig. 1.

remplis d'acide sulfurique concentré, ou bien un seul flacon *d* suivi d'un tube en U, *f* (*fig. 2*), contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré; le courant d'air est ainsi complètement débarrassé des poussières et surtout de la vapeur d'eau,

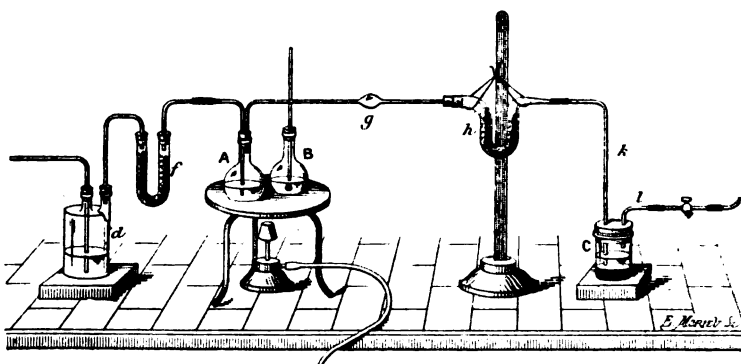


Fig. 2.

dont la présence serait très nuisible au contact du fluorure de silicium.

La fiolle A, de 150 centimètres cubes environ de capacité, dans laquelle se fait l'attaque de la matière fluorée mêlée de silice par l'acide sulfurique concentré, est posée sur une plaque de forte tôle au-dessus d'un brûleur. Pour la maintenir à une température

convenable (160° environ), j'ai adopté la disposition très simple donnée à son appareil par Frésenius : une seconde fiole B semblable à la première, de même dimension et contenant à peu près la même quantité d'acide sulfurique (50°), est posée sur la même plaque, à égale distance du centre que chauffe la flamme du brûleur. Un thermomètre tenu vertical par un bouchon troué plonge dans le liquide et fait connaître la température des deux fioles.

La fiole A est fermée par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, l'un pour le tube d'arrivée de l'air sec qui doit plonger dans l'acide, l'autre pour le tube de dégagement, qui est plusieurs fois coudé et muni d'une ampoule vide *g*, destinée à retenir les vapeurs ou les gouttelettes d'acide sulfurique, qui pourraient être entraînées par le courant de gaz.

Chlorures. — Lorsque la matière à essayer peut contenir, comme l'apatite, des *chlorures* donnant naissance à des vapeurs d'acide chlorhydrique, il importe de les arrêter entièrement, parce que, si elles parvenaient jusqu'à la solution de fluorure de potassium, elles mettraient en liberté de l'acide fluorhydrique, qui attaquerait les parois du flacon et la surface du mercure. On place alors, au delà du tube vide à condensation, un tube en U rempli de ponce imprégnée de sulfate de cuivre entièrement déshydraté, suivant les indications de Frésenius.

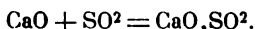
Des morceaux de ponce lavés, gros comme de petits pois, sont placés dans une capsule de porcelaine et arrosés avec une dissolution concentrée et bouillante de sulfate de cuivre, puis desséchés à feu nu en remuant constamment. Dès que la coloration bleue du sulfate de cuivre hydraté a disparu, on place la capsule dans une étuve chauffée entre 220 et 240 degrés, où on la laisse environ douze heures, pour obtenir une déshydratation parfaite. On fait passer rapidement la matière dans un flacon bien desséché, que l'on ferme très hermétiquement. Il importe que le sulfate de cuivre soit bien anhydre, pour qu'il n'exerce aucune décomposition sur le fluorure de silicium.

Iodures. — Dans un petit nombre de cas, la présence de l'iode peut constituer une difficulté. Certaines phosphorites, comme celles de Quercy, renferment des quantités minimales d'iode, qui est mis en liberté par l'acide sulfurique et attaque le mercure ; il se forme alors une couche verdâtre de proto-iodure de mercure, qui, se mêlant au dépôt de fluosilicate, lui donne une coloration caractéristique et peut en modifier le poids d'une façon plus ou moins sensible. Lorsque ce fait vient à se produire, il convient de recommencer l'opération, en plaçant en avant du tube, que doit parcourir

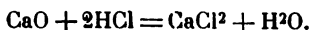
le courant gazeux, une petite colonne de tournure de cuivre destinée à s'emparer de l'iode. Ce procédé très simple a parfaitement réussi pour l'analyse de phosphates concrétionnés du Lot et de l'Aveyron, où la présence d'un peu d'iode s'était manifestée par la coloration verdâtre du précipité, comme je viens de le dire.

Matières organiques, acide sulfureux. — Lorsque la substance fluorée contient des *matières organiques* qui, en agissant sur l'acide sulfurique concentré et chaud, donnent naissance à de l'*acide sulfureux*, on doit craindre l'action de celui-ci sur le fluorure de potassium et la mise en liberté d'acide fluorhydrique.

Dans le but d'arrêter l'anhydride sulfureux, on se servira d'un tube en U rempli de petits fragments de chaux, rendue parfaitement anhydre par une calcination très énergique opérée sur du calcaire ou de la chaux vive. La chaux anhydre s'empare de l'acide sulfureux et n'agit pas, à froid, sur le fluorure de silicium :



Elle ne pourrait, d'ailleurs, pas être employée seule, pour retenir l'acide chlorhydrique en même temps que l'acide sulfureux, parce que la réaction produirait de l'eau, capable de décomposer le fluorure de silicium :



Il conviendrait donc, si la matière fluorée contenait à la fois des chlorures et des matières organiques, de placer à la suite l'un de l'autre deux tubes semblables contenant : le premier du sulfate de cuivre anhydre, le second de la chaux récemment calcinée ; ou bien, on se servirait d'un seul tube dont on aurait rempli la branche postérieure de chaux et la branche antérieure de sulfate de cuivre anhydre.

Il importe que toutes les parties de l'appareil soient parfaitement sèches, pour qu'il ne puisse y avoir aucune décomposition du fluorure de silicium gazeux. Le ballon où se fait l'opération et les tubes placés à la suite doivent être laissés à l'étuve, jusqu'à ce qu'ils soient parfaitement secs. Les bouchons de caoutchouc seront séchés avec soin, ainsi que les bouts de tuyaux qui relient entre eux les tubes.

Ces tuyaux seront, d'ailleurs, aussi courts que possible et, de préférence, en caoutchouc non vulcanisé.

Le flacon à précipitation est un flacon à fond plat et à bords droits, que l'on ferme bien exactement par un bouchon de caoutchouc muni de deux ouvertures : l'une reçoit le tube d'arrivée des

gaz, l'autre un tube courbé que l'on met en communication avec un aspirateur (gazomètre, flacon de Mariotte ou trompe, avec robinet permettant de régler à volonté le courant gazeux).

Le flacon a 80 centimètres cubes environ de capacité (fig. 3). On y verse d'abord 10 centimètres cubes de mercure, bien pur et sec, puis 20 centimètres cubes d'une solution de fluorure de potassium à 20 0/0. Le mercure a pour but d'empêcher le contact du tube d'arrivée du gaz avec la solution, afin d'éviter l'obstruction accidentelle du tube par suite de la formation de silice ou de fluosilicate, résultant de la décomposition du fluorure de silicium.

Le tube plonge de 3 ou 4 millimètres au-dessous de la surface du mercure. Il a été étiré à la lampe dans sa partie inférieure, recourbé et légèrement évasé à son extrémité, afin de produire à travers le mercure des bulles gazeuses de petite dimension.

L'orifice du tube étant, comme je viens de le dire, entièrement recouvert par le mercure dans le flacon, on verse dans celui-ci, par l'autre trou du bouchon, à l'aide d'un petit entonnoir, la dissolution de fluorure de potassium, de manière à ne pas mouiller l'extrémité du tube.

Il serait commode de pouvoir employer pour cet usage le verre phosphorique, dont la préparation a été décrite par M. Sidot (1) et qui, ne renfermant pas de silice et étant inattaquable par l'acide fluorhydrique, donnerait les garanties les plus sûres contre toute formation accidentelle de fluosilicate.

Malheureusement la préparation de ce verre n'est pas encore entrée dans la pratique et on ne trouve pas actuellement à s'en procurer.

On peut d'ailleurs y suppléer en recouvrant l'intérieur du flacon et l'extrémité effilée du tube d'un vernis à la gomme laque, qui préserve entièrement le verre silicaté contre l'attaque de la liqueur acide. On le prépare simplement de cette façon : le flacon est légèrement chauffé à l'étuve ; on y introduit un peu de gomme laque en dissolution dans l'alcool, on en recouvre les parois en faisant tourner sur lui-même le flacon tenu presque horizontalement et chauffant doucement pour évaporer l'alcool ; il se fait un dépôt blan-

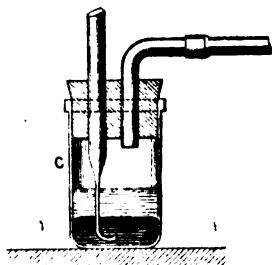


Fig. 3.

(1) *Comptes rendus*, t. 84, p. 1501.

châtre, opalin, qu'on transforme en une couche transparente jaune, en chauffant plus fort jusqu'à ramollissement du vernis. Le tube recourbé est verni au pinceau, puis chauffé. La couche de vernis peut très bien supporter une série d'opérations; mais il faut avoir soin de ne la laver qu'avec de l'eau et non avec de l'alcool qui la dissoudrait.

Réactifs. — L'*acide sulfurique* employé pour la décomposition de la matière fluorée doit être concentré et pur, spécialement exempt de vapeurs nitreuses, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique. On peut toujours aisément se débarrasser de ces éléments nuisibles, en chauffant l'acide et laissant dégager quelque temps des vapeurs sulfuriques. On réussirait mieux encore à chasser toute trace de fluor en ajoutant un peu de quartz en poudre fine avant de chauffer.

Pour obtenir que tout le fluor de la matière passe à l'état de fluorure de silicium, il faut qu'elle soit ou naturellement silicatée ou mêlée artificiellement avec un suffisant excès de silice ou de silicate.

On se sert avantageusement d'un *mélange siliceux*, formé de cinq parties de quartz finement pulvérisé et d'une partie de silice calcinée bien pure. La silice agit plus énergiquement que le quartz; mais elle ne reste mêlée à la matière et à l'acide sulfurique, que si elle est en faible proportion.

Afin d'être sûr que le mélange ne renferme pas trace de fluor, on l'imprègne d'acide sulfurique étendu et on évapore jusqu'à sec, puis on calcine longtemps et fortement. On élimine ainsi, avec l'acide sulfurique, tout le fluor et toutes les matières organiques.

On peut d'ailleurs réunir en une seule et même opération la purification de l'acide sulfurique et celle de la silice.

La solution de *fluorure de potassium*, que l'on emploie pour la précipitation du fluorure de silicium, doit être parfaitement neutre, surtout si l'on se sert d'un flacon et d'un tube en verre ordinaire sans les protéger par un vernis.

Le fluorure de potassium, vendu comme pur, n'est pas, en général, tout à fait neutre au papier de tournesol; il possède presque toujours une réaction acide et attaque rapidement les récipients en verre.

Pour avoir une dissolution bien neutre, on dissout 20 grammes de fluorure avec 80 grammes d'eau distillée dans une capsule de platine; on y ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de potasse pure, jusqu'à neutralité parfaite au papier de tournesol, puis quelques gouttes d'alcool concentré jusqu'à apparition d'un

légèr trouble; on laisse reposer le mélange et ensuite on filtre.

La dissolution au cinquième, ainsi préparée, de fluorure de potassium pur et neutre dans l'eau convient bien pour le dosage du fluor sous la forme de fluosilicate de potassium. Avec une solution beaucoup plus étendue, on ne serait pas assuré de la transformation complète de la silice formée au contact de l'eau en fluosilicate de potassium.

Il reste à s'assurer que le réactif ne renferme pas trace de fluosilicate. Dans ce but, on prend 10 centimètres cubes de la solution aqueuse, on y ajoute 40 centimètres cubes d'eau distillée et ensuite 50 centimètres cubes d'alcool à 92 centièmes; il ne doit se faire aucune sorte de précipité, même après plusieurs heures de repos, si le réactif est parfaitement pur. Dans le cas contraire, on pourrait purifier la solution en opérant de la même façon, puis filtrant et évaporant l'alcool et une partie de l'eau jusqu'à la réduire au volume primitif. Ou bien, on recevrait sur un filtre taré le précipité qui se serait formé, on le pèserait après dessiccation et on en tiendrait compte dans les opérations à faire avec le même réactif.

Marche de l'opération. — Avant d'entreprendre une série de dosages, on peut s'assurer, une fois pour toutes, de la pureté de tous les réactifs, en faisant une première opération à blanc avec le mélange siliceux, l'acide sulfurique et le fluorure que l'on doit employer par la suite. Il ne doit se faire aucun louche dans la liqueur, ni aucun dépôt au-dessus du mercure.

Pour effectuer un dosage, on prend la quantité de matière convenable pour avoir un précipité bien visible et cependant pas trop volumineux. 0^{sr},200 suffisent pour la fluorine ou la cryolithe, 2 grammes pour les phosphates minéraux, qui peuvent renfermer 2 ou 3 centièmes de fluor; il ne faut pas moins de 5 à 6 grammes pour les cendres d'os modernes, où la proportion de fluor ne dépasse guère 2 millièmes.

La matière en poudre est mélangée intimement avec la silice et le quartz, par trituration dans le mortier d'agate; cette précaution est nécessaire pour être sûr de convertir tout le fluor en fluorure de silicium. Il convient aussi d'employer un suffisant excès du mélange siliceux, par exemple 2 à 3 grammes avec les quantités indiquées plus haut de substance fluorée.

L'appareil étant disposé comme l'indique la *fig. 1* et tous les ballons et tubes ayant été parfaitement desséchés à l'étuve et par le courant d'air sec, on introduit dans le ballon A la quantité pesée de la matière triturée avec 2 grammes du mélange siliceux. Puis on verse sur le tout 40 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et

concentré, on ferme aussitôt le ballon en faisant en sorte que le tube d'arrivée de l'air sec plonge un peu dans l'acide sulfurique, et on établit l'aspiration à travers tout l'appareil.

Lorsque le courant d'air sec est réglé à une bulle au plus par seconde dans le flacon C, on commence à chauffer lentement et progressivement la plaque de tôle et, par conséquent, les deux ballons A et A', jusqu'à ce que le thermomètre placé dans ce dernier atteigne une température d'environ 160°, que l'on s'attache à maintenir presque invariable pendant le reste de l'opération.

Dès que l'on arrive à la température de 90 à 100°, si la matière renferme du fluor, les bulles gazeuses qui traversent le mercure et le fluorure de potassium dans le flacon C présentent un phénomène caractéristique. Enveloppées d'abord d'une pellicule brillante de mercure, elles traversent ensuite la solution aqueuse et séjournent pendant quelques instants au-dessus, recouvertes d'une légère couche blanche et opaque, due sans doute à la silice formée par le fluorure de silicium au contact de l'eau. Cette enveloppe disparaît bientôt et la bulle crève peu après. On remarque aussi que la solution de fluorure se trouble progressivement par suite de la précipitation du fluosilicate de potassium. Il importe, comme je l'ai dit plus haut, que la solution de fluorure de potassium soit assez concentrée pour transformer intégralement la silice formée par l'action de l'eau.

Dans le ballon A la formation de petites bulles de fluorure de silicium est également très visible; elles se produisent principalement sur les parois, dont on les détache de temps en temps par un mouvement de giration imprimé au ballon.

Lorsque la réaction est terminée, on ne voit plus aucune bulle se coller aux parois du ballon A; on laisse l'opération se continuer encore pendant une demi-heure, en activant un peu le courant d'air. Puis on éteint la flamme du brûleur et on s'occupe de recueillir le précipité, qui s'est formé dans le flacon C et qui, d'abord à peine visible, forme un peu plus tard un dépôt blanchâtre, d'aspect gélatineux.

Sans attendre que le dépôt se rassemble, on fait passer la solution aqueuse dans un verre conique, on lave soigneusement les parois intérieures du flacon et la surface du mercure avec une petite quantité d'eau distillée; on remet un peu d'eau, on remue avec une baguette, pour réunir tous les petits globules de mercure à la masse principale, puis on décante dans le même vase. On lave encore la surface du mercure deux ou trois fois : avec un peu d'eau distillée seulement, si l'on a employé de la gomme-laque

pour protéger le verre; avec de l'eau distillée, puis de l'alcool, si l'on n'a pas employé de vernis.

Le volume total de liquide ne doit pas atteindre 100 centimètres cubes, quand l'opération a été bien conduite; on y ajoute un égal volume d'alcool à 90 centièmes et on laisse reposer deux ou trois heures.

Dosage du fluor. — Le précipité étant alors bien réuni au fond du verre, la liqueur est facile à décantier; on la remplace par quelques centimètres cubes d'alcool étendu de son volume d'eau et on fait passer le précipité sur un filtre taré sec, en ayant bien soin de laisser de côté les fines gouttelettes de mercure qui auraient pu passer à la décantation précédente. On lave avec de l'eau alcoolisée, en se servant de la trompe, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne donne plus aucun trouble avec le chlorure de calcium. Il suffit, en général, de 30 à 35 centimètres cubes d'eau alcoolisée pour ce lavage.

Le précipité est alors séché à 100° et pesé sur le filtre jusqu'à ce que le poids soit devenu constant.

On calcule la proportion du fluor, qui a été dégagé à l'état de fluorure de silicium, en multipliant le poids du fluosilicate de potassium par le coefficient 0,34511; car on a

$$\text{Pour 100 de K}^2\text{SiF}_6, \quad \text{Fl}^{\text{F}} = 34,511.$$

Le dosage est précis, grâce à l'insolubilité du fluosilicate dans l'eau alcoolisée; il peut être appliqué à de faibles quantités de fluor, puisque le poids est à peu près triplé dans le fluosilicate qui sera porté sur la balance. L'opération est assez rapide lorsque l'appareil est une fois monté avec soin. D'ailleurs le précipité est bien visible et le dosage ne se conclut pas d'une simple différence de pesées, comme dans la méthode rapide de Wöhler ou dans la méthode si délicate de Frésenius.

Enfin la recherche du fluor peut être faite directement sur une prise d'essai de la matière à analyser, sans que l'on soit arrêté par la présence de carbonates ou d'une petite proportion de chlorures ou de matières organiques.

Si la proportion de ces substances était très importante, il serait préférable d'éliminer le chlore par dissolution ou par précipitation et la matière organique par calcination ménagée.

Dosage de la silice en présence du fluor. — L'opération faite en vue du dosage du fluor peut servir en même temps au dosage partiel du silicium, puisqu'une partie de ce corps est volatilisé à l'état de fluorure de silicium et fixé ensuite sous la forme de fluosilicate

de potassium. La portion du silicium ou de la silice ainsi transformée se calcule aisément, puisque l'on a :

$$\text{Pour 100 de K}^2\text{SiF}_6, \quad \text{Si} = 12,714, \quad \text{SiO}_2 = 28,154.$$

Si l'on veut, dans un silicate fluoré attaqué par l'acide sulfurique, faire le dosage de la silice en même temps que celui du fluor, on devra, d'après le poids du précipité de fluosilicate, calculer le *fluor total et une partie de la silice*. *L'autre partie de la silice* se trouve dans le résidu de l'attaque par l'acide sulfurique; le dosage s'en effectuera, comme d'habitude, dans les conditions ordinaires. On fera la somme des deux parties de silice et on en retranchera le poids du mélange siliceux (silice et quartz) qui a été mêlé à la matière fluorée.

Mais il faut, pour l'exactitude du dosage de la silice, être sûr qu'il n'en a pas été emprunté aux parois du ballon pendant l'attaque de la matière fluorée. On arrive à rendre l'attaque sensiblement nulle en triturant la matière au mortier d'agate avec un suffisant excès de quartz et de silice pure (1 p. de quartz et 0,5 p. de silice par exemple).

Cette méthode a été employée avec succès dans l'analyse d'un laitier provenant de l'épuration des fontes au cubilot par le procédé Rollet, c'est-à-dire avec lit de fusion extrêmement basique et contenant une forte proportion de fluorure de calcium. Ce laitier était facilement attaqué par l'acide sulfurique et l'on devait y doser à la fois le fluor et la silice.

L'essai a donné 11,28 de fluor et 13,70 de silice pour 100 de laitier.

Mais il y a peu de silicates fluorés naturels qui puissent être traités de cette façon, parce qu'ils ne sont pas, en général, assez attaques par l'acide sulfurique concentré.

C'est donc plutôt dans l'examen de produits artificiels qu'il peut y avoir avantage à faire ainsi le dosage simultané de la silice et du fluor.

Au contraire, les fluorures proprement dits, les fluophosphates et, en particulier, les fluophosphates de chaux, étant, en général, facilement décomposables par l'acide sulfurique, se prêtent fort bien à l'application de notre méthode de dosage du fluor.

N° 14. — Sur les solubilités; par M. A. ETARD.

Au commencement de ce siècle, Gay-Lussac imagina de représenter la solubilité à saturation en portant sur un graphique, en

abscisse, les températures et en ordonnées la quantité variable d'un sel que 100 parties d'eau peuvent dissoudre. On obtenait ainsi les courbes de solubilité qui sont encore données dans les livres et ont rendu les plus signalés services à l'étude de cette question. Dans les recherches que j'ai entreprises sur le même sujet les températures sont encore portées en abscisse mais les ordonnées sont proportionnelles — non pas à la quantité de sel dissoute par la valeur fixe et arbitraire de 100 parties d'eau — mais au poids de sel contenu dans 100 parties de la solution saturée. Ce qui est ainsi exprimé est le rapport *qui s'établit de lui-même entre le sel et l'eau*. Dans ces conditions on a une représentation graphique plus simple : ce sont des *droites* qui donnent la solubilité d'un sel dans l'eau et dans quelques autres milieux.

Dans le système de représentation resté classique, 100 d'eau peuvent en principe dissoudre un poids de sel *infini*, et de la sorte, graphiquement, les courbes de solubilité n'ont pas de limites ; on ne peut les dessiner tout entières pour les voir et les comparer dans toute leur étendue. Avec la méthode que je propose, comme 100 de solution ne tiennent évidemment pas plus de 100 de sel, les graphiques seront obtenus complets, et il m'est arrivé souvent de les avoir tels. J'ai montré que dans ces cas l'origine de la droite était le point de congélation du mélange de sel et d'eau, et sa limite le point de fusion ignée du sel.

Depuis quelques années, bien des efforts ont été faits pour introduire, dans l'étude des questions relatives aux solutions, des formules permettant de calculer d'avance les quantités de dissolvant et de corps dissous existant dans un milieu saturé. On pourrait ainsi établir *a priori* la quantité de matière dissoute, tracer les courbes de solubilité d'une substance en partant de coefficients physico-chimiques et connaître exactement leur forme. Ces tentatives très intéressantes, n'ont pas abouti jusqu'à présent. Cela tient en grande partie à ce que les matériaux d'expérience, indispensables pour déterminer les constantes des formules théoriques, les vérifier ou les modifier, sont incomplets.

Les solutions salines aqueuses ont été à peu près uniquement étudiées, et, malgré une diversité apparente, on ne dispose en réalité, pour éclairer les spéculations de théorie, que d'un seul ordre de phénomènes, celui des solutions d'électrolytes.

Dans mes précédentes recherches sur les solutions saturées de sels inorganiques, j'ai pu représenter graphiquement plusieurs cas de solubilité dans toute leur étendue accessible. De telles lignes, dans le système de représentation que j'ai proposé, sont, comme il

est dit plus haut, expérimentalement des droites ou des successions de droites raccordées entre elles. Mais celles-ci ont à leur origine, au point de congélation, qui est la dernière limite permise à l'expérience, une constante de dissolution souvent fort élevée, et ainsi les solutions de sels dans l'eau, qui, déjà dans leur ensemble, n'apportent qu'un fait à la discussion, ne sont même pas connues dans toute leur étendue *concevable*. L'interprétation des solubilités de sels et d'eau comporte encore une incertitude spéciale due à la tendance qu'elles ont à former des hydrates, qui atteignent leur point de fusion ou se dissocient au sein même du liquide. Pour ces diverses raisons, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'examiner des milieux d'où les sels et l'eau seraient à la fois exclus.

Des lignes de solubilité complètes de couples organiques n'ont jamais été déterminées ; elles donneront, je l'espère, des matériaux nouveaux et d'autant plus utiles qu'on pourra aisément connaître, pour les deux éléments de ces couples, les tensions de vapeur, les coefficients de dilatation, les chaleurs de fusion, de volatilisation et de dissolution constituant l'ensemble des documents nécessaires à l'édification et à la critique d'une théorie.

Après quelques séries de mesures sur des couples organiques, j'ai constaté comme précédemment, pour de nombreux sels, que la limite naturelle de la solubilité était le point de fusion du corps dissout. Mais la distinction entre élément solvant et dissous n'est qu'une convention de langage, le liquide résultant étant considéré comme un mélange homogène où ils jouent le même rôle.

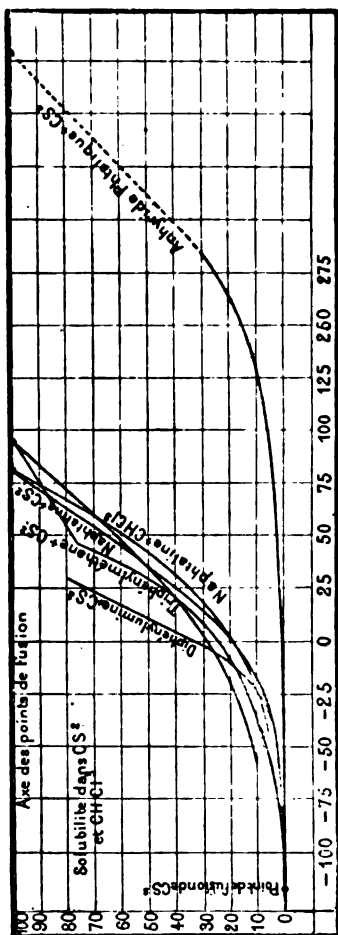
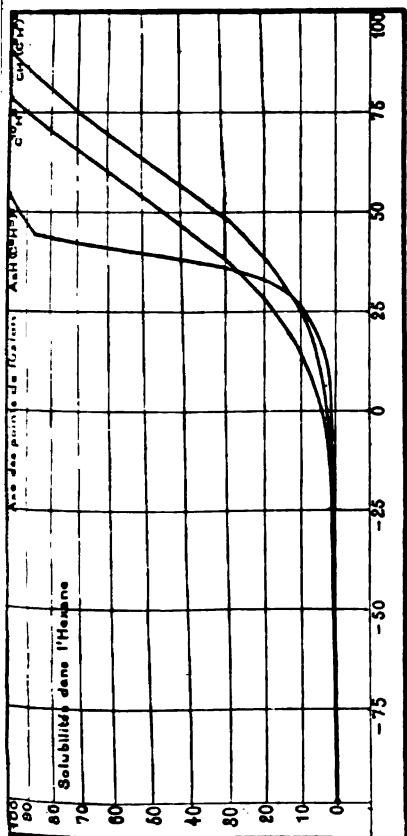
En considérant, comme je crois avoir été le premier à le proposer (1), une ligne de solubilité comme le lieu des points de fusion de mélanges du dissolvant avec le corps dissout, on doit admettre que le phénomène puisse présenter une complète symétrie et, si le point de fusion du corps regardé comme dissous est une de ces limites, le point de fusion du dissolvant doit être l'autre.

Au point de fusion de la matière dissoute, cette matière se trouve pure, et dans tout le parcours de la ligne représentative elle se trouve en contact et en équilibre avec le mélange fondu de plus en plus riche en dissolvant ; ce dernier, à son tour, se sépare à l'état de pureté en se solidifiant.

En vue d'obtenir des couples donnant à l'origine une solubilité nulle, les essais ont porté sur des liquides se congelant à des températures très basses, mais on trouve parfois, malgré ce choix, des coefficients de solubilité élevés. Le chloroforme, par exemple,

(1) *Comptes rendus*, t. 108, p. 176, 1889.

à -50° , près de son point de fusion -68° , dissout des quantités considérables de naphthaline et de triphénylméthane. Pour d'autres liquides, tels que le sulfure de carbone, dont le point de fusion est à -115° , toutes ces courbes se confondent aux basses températures en une seule ligne tendant vers une ordonnée nulle au point de fusion précité, comme le montre le tableau numérique et les deux graphiques ci-dessous :



L'hexane normal du pétrole d'Amérique fond au-dessous de -80° et probablement au-dessous de -100° . Ce dissolvant présente un intérêt spécial parce qu'il est un carbure saturé dépourvu d'affi-

	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0°	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70	+80	+90	+100	+110	+120	+130	+140	+150	+160	+170	+180
Hexane. Naphthaline.....	»	»	0,3	0,7	1,0	1,9	3,2	5,5	9,0	14,1	21,0	30,8	43,7	60,6	78,8	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	1,2	1,6	2,2	3,5	5,6	8,3	12,5	20,0	25,8	45,7	63,0	78,5	97,1	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	0,5	0,8	1,4	2,6	3,8	6,7	13,8	21,0	34,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	6,6	10,0	14,1	19,9	27,5	36,3	46,0	57,2	67,6	79,2	90,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
CS ₂ . Triphénylméthane.	»	3,4	5,1	7,5	10,0	13,7	18,8	25,8	38,7	43,2	52,9	63,7	72,4	78,6	85,6	92,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	1,3	2,2	3,8	7,2	12,5	21,6	33,7	46,8	60,9	76,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	»	»	»	0,03	0,06	0,1	0,2	0,3	0,7	0,8	1,2	1,3	1,7	2,3	3,1	3,7	5,0	6,0	8,0	10,2	13,3	16,7	20,7	25,3	30,2
	»	»	»	»	8,8	11,7	15,6	19,5	25,5	31,8	40,1	49,5	60,3	73,1	87,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
CHCl ₃ . Naphthaline.....	»	»	»	»	15,2	19,0	23,5	28,0	35,0	41,5	48,6	55,1	63,8	74,7	79,8	88,7	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	»	10,5	12,6	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Triphénylméthane.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

nité chimique; la naphthaline et le triphénylméthane sont à peu près dans les mêmes conditions. Les solubilités des corps que l'hexane dissout peuvent atteindre 100 centièmes, mais dès — 50°, elles sont moindres que 0,3 0/0. Les solubilités de couples organiques ne suivent pas la même règle que les sels; elles sont représentées non par des droites, mais par des courbes. Cette particularité me paraît devoir être attribuée à l'extrême rapprochement des limites dans lesquelles tout le phénomène est compris. Ainsi la solubilité entière de la naphthaline dans le sulfure de carbone, depuis 0 0/0 jusqu'à 100 0/0, se développe dans un intervalle de 194°. Pour les sels n'ayant pas les deux points limites, on observe à partir du point de congélation des segments droits qui s'étendent parfois dans un intervalle de 300° de température.

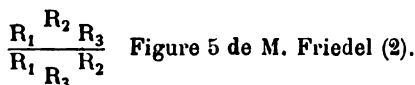
N° 15. — Sur la formule de l'acide tartrique ordinaire (réponse à MM. Friedel et Le Bel); par M. Albert COLSON.

Dans une des dernières séances de la Société chimique, M. Le Bel m'a reproché d'avoir attribué à l'acide tartrique ordinaire une formule qui ne l'avait pas d'abord frappé, mais qu'ensuite il a reconnue inexacte. Le même reproche m'avait été fait antérieurement par M. Friedel (1) à qui j'ai répondu que « la formule dont je me suis servi est celle que M. van't Hoff désigne dans son traité *Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, page 55, sous la rubrique *b.1* :



De même que l'on écrit indifféremment l'éthane $CH^3.CH^3$ ou $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$, de même j'ai écrit $b.1 \quad \begin{array}{c} C(R_1R_2R_3) \\ | \\ C(R_1R_2R_3) \end{array}$ sans transposer les indices, attendu que rien dans le texte n'indique une transposition quelconque. »

M. Friedel estime que la formule abrégée *b.1* correspond au schéma



dans lequel les indices de l'un des groupes conservent leur ordre 1.2.3, tandis que les indices du deuxième groupe sont transposés dans l'ordre 1.3.2.

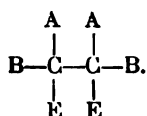
(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, novembre et décembre 1892.

(2) *Comptes rendus*, t. 115, p. 994 et 995.

Pour interpréter ainsi le texte de M. van't Hoff, je n'avais pas l'autorité incontestable de M. Friedel. Et si la formule rationnelle qu'il attribue à l'acide tartrique n'était sujette à de graves objections, je l'accepterais d'autant plus volontiers qu'elle me donne satisfaction sur le point qui m'a été contesté par lui-même et par M. Le Bel, savoir la possibilité de placer dans un plan les 4 points HHC et C.

Pour me faire comprendre, il est utile de rappeler la signification de la figure 5 de M. Friedel.

Considérons un composé contenant 2 atomes de carbone asymétrique dont chacun est lié à 3 radicaux monovalents A B et E, c'est-à-dire un composé de la forme



La formule stéréochimique correspondant au schéma, $\frac{\text{A} \text{ B E}}{\text{A B E}}$, par

exemple, s'obtient en admettant que les radicaux A, B, E soient réduits à leur centre de gravité, et en laissant les points figuratifs AA et EE dans le plan du dessin, les deux points B B étant relevés au-dessus de ce plan, de façon à former un prisme ayant pour base le triangle équilatéral ABE et pour axe la droite passant par les deux atomes de carbone CC (*fig. 1*) (1) (van't Hoff, *loc. cit.*, p. 53 et 54).

D'après MM. Friedel et Le Bel, la figure 1 correspond à un corps inactif par nature, tandis que la figure 2 représente un corps actif. (Celle-ci n'est autre que la figure 5 de M. Friedel où A remplace R₁; B = R₂ et E = R₃),

Discussion. — 1° Les formules prismatiques précédentes sont évidemment indépendantes de la nature des groupes désignés par les lettres A, B et E. Dans l'acide tartrique, ces groupes sont CO²H, H et OH. Selon que la lettre A désignera l'un ou l'autre de ces trois radicaux, le schéma de M. Friedel (*fig. 2*) correspondra à trois figures distinctes et dont aucune ne sera l'image de l'autre; car le prisme ayant pour arête HH n'a rien de commun avec un prisme dont l'arrête serait formée par OH, OH ou par deux radi-

(1) L'un des deux tétraèdres symboliques est représenté en pointillé sur la figure 1. L'autre tétraèdre s'obtiendrait en joignant l'autre point C aux trois autres points A B E.

aux CO^2H . Un tel schéma correspond donc à un nombre d'acides tartriques actifs supérieur à deux (1).

MM. Friedel et Le Bel m'ont contesté la possibilité de placer dans un même plan les 4 atomes C, C, H et H. Or la figure 2, c'est-à-dire le schéma adopté par ces savants, montre nettement

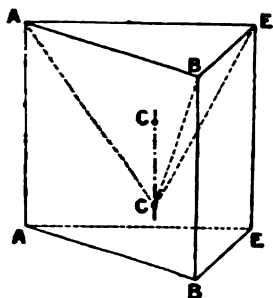


Fig. 1.

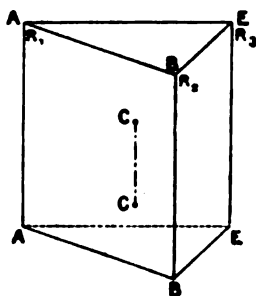
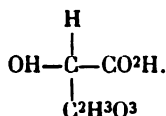


Fig. 2.

que si l'on remplace la lettre A par l'atome d'hydrogène, H et H se trouveront sur une arête du prisme. Et la géométrie enseigne que l'axe d'un prisme (ici CC) est parallèle à ses arêtes (HH) et que deux parallèles sont dans un plan.

MM. Friedel et Le Bel ont insisté à maintes reprises sur ce point que les deux tétraèdres qui symbolisent l'acide tartrique n'ont aucun plan de symétrie commun. C'est sans doute pourquoi, dans ses calculs, M. Guye donne toujours aux deux tétraèdres figuratifs de l'acide tartrique une individualité propre.

Mais alors le calcul du produit d'asymétrie pour ces composés devient douteux, sinon impossible. Supposons, en effet, comme M. Guye le fait toujours, que l'un des tétraèdres soit un sommet de l'autre tétraèdre, en d'autres termes considérons le tétraèdre dont les 4 sommets sont H, OH, CO^2H et $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$; le schéma de l'acide droit sera



Formons l'éther monoacétique, c'est-à-dire remplaçons OH par

(1) Il n'en serait pas de même si l'on admettait que les trois radicaux A, B, E sont semblablement disposés et invariablement liés; on aurait d'abord la figure 1, puis deux autres, images l'une de l'autre, mais différentes du schéma proposé par MM. Friedel et Le Bel.

$C^3H^3O^2$ plus lourd que CO^2H , le produit d'asymétrie change de signe : le corps obtenu est donc lévogyre. Dans cet éther lévogyre, mettons en évidence le second tétraèdre dont les quatre sommets sont H, OH, CO^2H et $C^4H^3O^4$; et changeons-y OH en $C^3H^3O^2$; le signe du produit d'asymétrie change encore pour la même raison que précédemment, puisque les plans de symétrie de ce deuxième tétraèdre sont distincts de ceux du premier tétraèdre; par conséquent le composé obtenu finalement (qui n'est autre que l'acide diacétyltartrique) devrait être dextrogyre. On sait que cet acide est lévogyre. Cette contradiction se retrouve dans tous les composés analogues, acide dibenzoyltartrique, etc.

Il est vrai qu'à propos de l'oxalate d'amyle, qui peut aussi se représenter par deux tétraèdres, mais autrement liés que ceux de l'acide tartrique, M. Guye affirme que les effets optiques des deux figures s'ajoutent, attendu que « ces deux tétraèdres sont de même symétrie, comme dans l'acide tartrique. » Cette affirmation n'est démontrée nulle part; mais elle prouve qu'outre les composés tartriques, le calcul d'asymétrie a été appliqué à des corps qui possèdent plus d'un atome de carbone asymétrique; et les publications de ces résultats aux *Comptes rendus*, aux *Annales*, à la *Société chimique*, dans les *Revue scientifique*, a donné à chacun le droit de les discuter.

Conclusion. — Ce qui précède montre que les théories stéréochimiques ne sont ni simples, ni claires et que la notion du produit d'asymétrie, basée sur ces théories, se trouve une fois de plus en défaut. Cette notion pêche donc ou par elle-même ou par sa base.

N° 16. — Action des alcoolates alcalins sur l'anhydride camphorique et quelques autres anhydrides, formation d'ortho-éthers camphoriques; par M. P. CAZENEUVE.

En traitant l'acide camphorique par un alcool et l'acide chlorhydrique, on obtient des éthers assez facilement saponifiables par les alcalis. Si on prépare les di-éthers de l'acide camphorique avec le camphorate d'argent et les iodures alcooliques et qu'on saponifie ensuite par la potasse, on obtient des mono-éthers isomériques avec les premiers plus difficilement saponifiables, que M. Friedel appelle éthers de saponification, que Brühl [*Bull.*, (3), t. 8, p. 1343] a désignés sous le nom d'*allo-éthers*, les premiers par éthérification directe étant les *ortho-éthers*. Nous adopterons ces dernières désignations.

Dans la séance du 8 avril 1892 à la Société chimique de Paris [*Bull.*, (3), t. 7, p. 243], j'annonçais que l'anhydride campho-

rique, réagissant avec l'éthylate de sodium, donnait l'allo-éther éthylique de l'acide camphorique. J'avais obtenu un éther, bouillant de 200 à 210° sous 22 millimètres de pression, caractère se rapprochant de l'allo-éther de M. Friedel. Il est vrai que, dans cette ébullition, il distillait une quantité assez notable d'anhydride camphorique, indiquant que ce point d'ébullition n'avait qu'une valeur relative, puisqu'il s'accompagnait d'une décomposition partielle. Je reconnus bientôt que j'avais affaire à l'ortho-éther, n'ayant pu le faire cristalliser avec des germines d'allo-éther éthylique (fusible à 57°), mis obligeamment à ma disposition par M. Friedel. D'autre part, avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, je n'ai pu transformer ce corps en di-éther, ce qui aurait été obtenu si j'avais opéré sur l'allo-éther.

M. Haller, sur mes indications, faisant la réaction avec le méthylate de soude et l'anhydride camphorique, avait obtenu d'ailleurs l'ortho-éther méthylique, dont le point de fusion est 77-78°, corps plus facile à identifier.

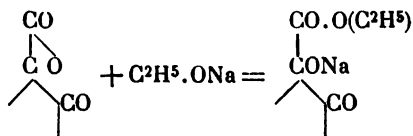
Ces recherches, qui avaient lieu en avril 1892, me paraissent d'autant plus utiles à signaler, que M. James Walker vient tout récemment (1) de reproduire cet ortho-éther méthylique par cette méthode, pour faire une étude comparative avec son isomère et discuter ensuite la fonction de l'acide camphorique.

Occupé à terminer des travaux sur le camphre, j'avais négligé de donner des détails sur les faits. La note du chimiste anglais m'y engage. J'ajoute que j'ai effectué des recherches parallèles sur les anhydrides succinique, phtalique, sur la lactide et sur la coumarine. Je suis arrivé à des résultats différents de ceux obtenus avec l'anhydride camphorique, résultats qui méritent d'être rapportés.

I. — Voici les conditions dans lesquelles j'ai opéré : 5 grammes de sodium sont dissous au sein de l'alcool absolu dans un ballon à long col. On projette peu à peu dans le liquide sirupeux 20 grammes d'anhydride camphorique desséché. Une réaction vive a lieu. On chauffe pour achever la dissolution. Le liquide sirupeux obtenu, projeté dans l'eau, s'y dissout entièrement et donne, par addition d'acide chlorhydrique, l'éther acide ortho-éthylique camphorique, qui se précipite liquide au fond du vase. Il s'est, en effet, formé tout d'abord de l'ortho-éthylcamphorate de sodium. Avant projection dans l'eau, le liquide sirupeux alcoolique, additionné

(1) *Journal of the Chem. Soc.*, décembre 1892, p. 1088.

d'éther anhydre, donne un précipité butyreux, qui n'est autre que ce corps formé par simple addition suivant l'équation :



Ce sel sodique est incristallisable, très déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool absolu. Le dosage du sodium nous a donné un chiffre légèrement plus fort que la théorie, en raison de la purification incomplète d'un peu de soude provenant de l'excès de l'alcoolate.

Nous avons reconnu que cet éther acide ortho-éthylcamphorique ne bout pas sans décomposition, même sous pression réduite. Il se produit une très notable quantité d'anhydride camphorique dans cette distillation qui a lieu de 200-210° sous 22 millimètres de pression.

II. — L'éther orthométhylcamphorique se prépare dans les mêmes conditions. On l'obtient cristallisé et identique à celui de l'éthérification directe en faisant réagir l'acide camphorique sur l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique (Haller).

L'éther ortho-amylcamphorique se prépare dans les conditions suivantes :

On dissout à chaud 5 grammes de sodium dans 100 grammes d'alcool amylique pur. Dans le liquide en ébullition, on projette 20 grammes d'anhydride camphorique. La réaction est vive. Le liquide se prend rapidement en masse. On traite par l'eau ; il se sépare deux couches, l'une aqueuse contenant un peu de camphorate bibasique, dû à l'action d'un peu de soude, mêlé à l'amylate de soude, lorsque l'alcool amylique primitif n'était pas parfaitement déshydraté ; l'autre, constituée par l'excès d'alcool amylique, tenant en solution l'éther sodé. On évapore au bain-marie l'alcool amylique, on reprend par l'eau, on précipite par HCl et on agite avec l'éther de pétrole, qui enlève l'acide ortho-amylcamphorique. Par évaporation de l'éther de pétrole, on obtient un liquide très visqueux, qui ne distille pas sans décomposition, même sous pression réduite. Je n'ai pas pu le faire cristalliser. Je ne l'ai pas analysé ; mais, sans aucun doute, la réaction a dû être parallèle à celle obtenue avec l'éthylate et le méthylate sodique.

La réaction, d'ailleurs, paraît générale. Nous l'appliquons en ce moment à la formation des éthers camphoriques des phénols.

III. — Si maintenant on fait réagir l'éthylate de sodium, soit sur l'anhydride phthalique, soit sur l'anhydride succinique, on obtient, en opérant dans les mêmes conditions, un résultat final différent. L'action sur la lactide et la coumarine a été également essayée.

1° *Action de l'éthylate de sodium sur l'anhydride succinique.* — 10 grammes d'anhydride ont été projetés dans 50 grammes d'alcool absolu chaud, dans lequel nous avons fait dissoudre 5 grammes de sodium. La réaction est vive. Le liquide se prend en masse. On dissout dans l'eau : l'addition d'acide ne donne aucun précipité. Cette solution aqueuse, évaporée dans le vide, donne du succinate bisodique qui cristallise magnifiquement. Sans aucun doute il se fait d'abord du succinate éthylique monosodique. L'addition d'eau décompose l'excès de l'alcoolate avec formation de soude qui, à l'état naissant dans ce liquide hydraalcoolique, saponifie aussitôt l'éther formé.

Dans un autre essai, j'ai opéré autrement. La masse solide résultant de la réaction de l'anhydride succinique sur l'alcoolate de sodium a été traitée par l'alcool à 93° froid en excès. Dans ces conditions également il y a saponification du succinate monoéthylique. On recueille un précipité cristallin de succinate bisodique, que j'ai analysé. Dans aucun cas il ne se forme d'éther ordinaire $\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix} > \text{O}$, ce qui théoriquement était admissible.

2° *Action de l'éthylate de sodium sur l'anhydride phthalique.* — On dissout comme ci-dessus 5 grammes de sodium dans 50 grammes d'alcool absolu. Dans le liquide bouillant on projette 15 grammes d'anhydride phthalique. Une réaction vive s'établit en même temps qu'il se fait un abondant précipité. Par refroidissement le liquide se prend en masse. Cette matière blanche, dissoute dans l'eau, ne donne avec l'acide chlorhydrique aucun précipité ; traitée par l'alcool bouillant, on obtient insoluble du phtalate bisodique que j'ai également analysé et qui se forme comme le succinate par saponification de l'éther monosodique, grâce à la soude, provenant de l'alcoolate en excès et formé par l'action de l'eau.

Ici non plus il n'apparaît pas d'éther ordinaire : ce n'est pas l'alcoolate qui réagit sur l'éther monosodique pour le décomposer.

3° *Action de l'éthylate de sodium sur la lactide.* — 15 grammes de lactide ont été projetés dans l'éthylate de sodium alcoolique obtenu comme précédemment (5 grammes Na dans 100 gr. d'alcool absolu). La réaction a lieu avec vivacité. Le mélange, versé dans l'eau et saturé par l'acide chlorhydrique, ne nous a pas donné d'é-

ther. Le lactate d'éthyle est promptement saponifié par la soude provenant de la décomposition de l'alcoolate.

4° *Action de l'éthylate de sodium sur la coumarine.* — J'ai opéré avec la coumarine dans les mêmes conditions que précédemment. Il se fait de la coumarine sodée aux dépens de l'alcoolate. Le liquide prend la teinte jaune dichroïque caractéristique de ces solutions. On verse dans l'eau; la coumarine sodée reste dissoute. Par addition d'acide chlorhydrique on précipite de la coumarine pure. Il n'y a pas eu fixation de l'éthylate avec rupture de la chaîne fermée.

IV. — Je pensais que la coumarine, anhydride interne de l'acide coumarique, acide-phénol, se comporterait comme l'acide camphorique, acide-alcool tertiaire, qui donne un anhydride par anhydratation interne, suivant les idées de M. Friedel.

Il n'en est rien : la coumarine est plus stable. Une réaction parallèle aurait fourni un sérieux appui à la constitution de l'acide camphorique admise par M. Friedel. Le résultat négatif, j'en conviens, n'infirme pas non plus cette constitution.

En fin de compte, l'anhydride camphorique se comporte d'une façon différente de celle des anhydrides d'acides bibasiques, succinique ou phtalique, mis en présence des alcoolates alcalins. Mais il faut convenir que rien ne découle de nos observations pouvant étayer ou au contraire infirmer les idées sur l'acide camphorique envisagé comme acide-alcool.

La seule conséquence à tirer de ces faits d'expérience est que les ortho-éthers de l'acide camphorique sont plus difficilement saponifiables que les monoéthers des acides succinique ou phtalique. De là un résultat final différent en suivant une même marche dans les opérations, c'est-à-dire en opérant en présence d'un excès d'éthylate sodique.

Comme les allo-éthers sont plus difficilement saponifiables encore (Friedel) que les ortho-éthers, on conviendra du moins que les analogies de l'acide camphorique avec les acides succinique et phtalique sont assez lointaines, pour qu'on cherche, comme l'a fait M. Friedel, de nouvelles interprétations.

**N° 17. — Sur de nouveaux explosifs; par MM. A. BERG
et L. CARI-MAUTRAND.**

Nous avons reconnu que les hypophosphites mélangés aux chlorates constituent des explosibles intéressants et qui nous ont paru susceptibles d'applications.

C'est ainsi qu'un mélange à parties égales d'hypophosphite de baryte et de chlorate de potasse, tous deux séparément desséchés à l'étuve et finement pulvérisés, fournit une poudre possédant les propriétés suivantes :

Enflammée à l'air libre, elle produit une sourde explosion, et la rapidité de sa combustion paraît considérable.

Le plus léger obstacle opposé au dégagement des gaz entraîne une explosion très violente qui produit des effets brisants analogues à ceux du fulminate de mercure.

Pour s'en convaincre, il suffit de poser sur un petit tas de un à deux décigrammes de matière un bouchon de liège d'environ trois centimètres de diamètre ; à la suite de l'explosion, ce bouchon est brisé en fragments et souvent coupé suivant son axe.

Un choc peu violent détermine facilement son explosion, à la manière des poudres au chlorate, ce qui nécessite des précautions particulières lors du mélange des deux composants.

La détonation est également produite par l'étincelle électrique avec la même facilité que pour le fulminate de mercure. Cette propriété pourrait être très utilement appliquée à l'inflammation électrique des explosifs en général.

Additionnée d'une quantité variable de poudre de magnésium, elle pourrait également avoir des applications photographiques. En effet, elle produit une lumière éblouissante et de très courte durée qui permet d'obtenir, sans appareils spéciaux, des instantanés nocturnes.

Un autre mélange, doué de propriétés curieuses, est celui formé d'hypophosphite de soude en solution sirupeuse et de chlorate de potasse, ou mieux de chlorate de soude pulvérisés. Avec ce dernier, une goutte de substance chauffée sur une feuille mince de clinquant, devient entièrement liquide par suite de la dissolution du chlorate, bouillonne, se dessèche, et produit alors une explosion très violente, comparable à celle de la nitro-glycérine. La plaque est généralement percée, ou tout au moins très fortement emboutie.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'existence d'un urate ammoniaco-magnésien et de l'inconvénient que présente sa formation dans le dosage de l'acide phosphorique urinaire; G. GUÉRIN et H. THORION [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 26, p. 202]. — Lorsqu'on additionne la solution d'un urate d'un excès de mixture magnésienne et qu'on abandonne le mélange au repos, on voit la liqueur se troubler au bout de quelques minutes et laisser déposer un précipité blanc, insoluble comme le phosphate ammoniaco-magnésien, se dissolvant un peu, comme ce dernier, dans l'eau ammoniacale, paraissant au microscope formé de petites sphères hérissées d'aiguilles, et ayant pour composition



Dans le dosage de l'acide phosphorique urinaire, le précipité que l'on obtient en traitant directement l'urine par la liqueur magnésienne contient, outre le phosphate ammoniaco-magnésien, la totalité de l'acide urique à l'état d'urate ammoniaco-magnésien. Si on calcine le précipité, le pyrophosphate magnésien sera toujours souillé d'une quantité de magnésie proportionnelle à la quantité de l'acide urique contenu dans l'urine. Il est donc indispensable, pour éviter cette cause d'erreur, de redissoudre le pyrophosphate dans l'acide chlorhydrique dilué, de faire bouillir le liquide et de le traiter après refroidissement par la mixture magnésienne.

AD. F.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 JANVIER 1893.

Présidence de M. A. COMBES.

M. le Président remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en le portant à la présidence pour cette année.

Est nommé membre de la Société :

M. POLONOWSKY.

Sont présentés pour devenir membres :

M. TASSILLY, préparateur au Collège de France, 66, rue Gay-Lussac, présenté par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

M. DELECEUILLERIE, préparateur au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Gand, présenté par MM. FRIEDEL et DELACRE.

M. TRILLAT dépose un pli cacheté.

M. DE BOISSIEU dépose un pli cacheté.

M. GENVRESSE a obtenu l'éther pyruvique, en saturant d'acide chlorhydrique un mélange d'alcool et d'acide pyruvique, et en distillant vingt-quatre heures après. Il bout à 144° sous la pression ordinaire; il est incolore.

L'éther pyruvique saturé d'acide chlorhydrique donne au bout d'une dizaine de jours un produit de condensation analogue à celui qui se forme avec l'éther acétylacétique, et dont M. Genvresse continue l'étude.

M. Genvresse a vérifié que la formule de l'éther dichloré est bien $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{O}-\text{C}^2\text{H}_5$, en traitant ce dernier corps par l'eau en tubes scellés à 140° , il a obtenu de l'alcool un produit bouillant vers 82° , non chloré et déjà trouvé par M. Lieben; il ne se forme dans ces conditions ni acide acétique, ni éther acétique.

M. KLOBB étudie l'action de la chaleur sur le permanganate de zinc et montre que ce sel se décompose principalement selon l'équation suivante :



cette destruction est accompagnée de la formation d'une petite quantité de trioxyde de manganèse que l'auteur a pu recueillir et analyser.

M. BÉHAL a entrepris avec M. Choay l'étude du gayacol; ce produit commercial est généralement très impur et ne renferme guère plus de 50 0/0 de gayacol pur. Les auteurs ont préparé synthétiquement ce corps en partant de la pyrocatéchine et sont parvenus à l'obtenir pur sous la forme solide, très bien cristallisé (système rhomboédrique) fondant à 28°,5 et bouillant à 205°,1. Le gayacol cristallise particulièrement bien dans l'éther de pétrole.

M. BÉCHAMP présente au nom de M. Lenoble une note sur un iodure double de cuivre et de mercure obtenu par l'action de l'iodo-mercurate de potassium sur les sels de cuivre solubles.

M. MAQUENNE décrit le procédé très commode qu'il suit pour obtenir de grandes quantités d'acide iodhydrique en faisant tomber par petites portions le phosphore rouge délayé dans l'eau, sur l'iode renfermé dans le ballon générateur. Le rendement est théorique.

M. BÉHAL expose, en son nom et en celui de M. Choay, le procédé qu'ils suivent pour faire l'analyse des créosotes commerciales.

SÉANCE DU 1^{er} FÉVRIER 1893.

Présidence de M. ENGEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. DELECEUILLERIE et TASSILLY.

Le procès-verbal de la séance du 27 janvier est lu et approuvé.

M. Ferdinand JEAN présente à la Société deux appareils de laboratoire, destinés l'un à l'épuisement par l'éther, le benzène, etc..., des matières grasses et résineuses, l'autre au dosage des acides volatils (acide acétique des acétates, acides des beurres, etc...)

Il expose ensuite les difficultés que l'on rencontre dans le dosage de l'acide sulfurique libre contenu dans les cuirs des-

tinés aux fournitures militaires. Le procédé qu'il a employé consiste à faire bouillir les cuirs dans l'eau, à saturer les acides libres (sulfurique, tannique, gallique) par le carbonate de magnésium, à filtrer, à évaporer la solution qui contient le sulfate de magnésium, les sulfates solubles, préexistant dans le cuir, et les sels organiques de magnésium, à calciner pour transformer ces derniers en magnésie, à épuiser par l'eau, et à doser dans la liqueur la magnésie qui donne le poids de l'acide sulfurique libre.

M. Ferdinand JEAN a appliqué les procédés de dosage du manganèse de M. Bastin et de M. Guyard à l'analyse des minerais de ce métal. Ceux-ci sont attaqués par l'acide chlorhydrique ; la silice est séparée, et la liqueur chlorhydrique précipitée par le carbonate de sodium. Le précipité qui contient le manganèse, le fer, la chaux, est dissous dans l'acide nitrique, chauffé avec du chlorate de potasse qui précipite du bioxyde de manganèse. Celui-ci est séparé des nitrates des autres métaux, puis il est calciné ou dosé par l'acide oxalique.

On peut encore saturer la liqueur chlorhydrique par le carbonate de calcium, et précipiter en liqueur neutre le manganèse, par une solution titrée de permanganate de potassium. Le fer ne gêne pas le titrage, si l'on a eu soin, avant l'addition de carbonate de calcium, de le peroxyder par l'acide nitrique.

M. Ferdinand JEAN expose les divergences des résultats obtenus par les différents chimistes dans le titrage des bioxydes de manganèse du commerce par la chlorométrie, et qui tiennent à ce que les uns emploient, comme prise d'essai, 3,980, les autres 3,884.

M. AGLOT a imaginé d'utiliser l'opacité produite par certains précipités au dosage des corps qui les fournissent ; il a démontré que la hauteur qu'il est nécessaire de donner à un liquide troublé par un précipité, pour cesser d'apercevoir à travers ce liquide, à une distance fixe, une lumière d'intensité déterminée, pouvait servir à mesurer la quantité du précipité en suspension. La source de lumière qu'il emploie est une petite lampe à pétrole ; les liquides sont observés dans un tube vertical ; les précipités peuvent y être maintenus à l'état de suspension et de division par l'addition de gomme ou de dextrine.

Il a appliqué ce procédé au dosage du plâtre et du sel marin dans les vins, du tannin qu'il précipite par la gélatine, etc...

M. Ferdinand JEAN fait remarquer que ce procédé pourrait peut-être trouver son application dans l'analyse des laits.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE:

N° 18. — Sur l'alcool amylique primaire normal;
par M. Louis TISSIER.

Wyschnegradsky a trouvé dans l'amylène dérivé des alcools amyliques de fermentation, du méthyléthyléthylène $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH=CH-CH}^3$, ce qui lui a fait supposer qu'il existe, dans les produits de la fermentation alcoolique, de l'alcool amylique normal.

Ce fait m'a semblé insuffisant pour admettre la présence de l'alcool amylique normal dans les alcools amyliques commerciaux.

Dans un travail que nous poursuivons avec M. E. Claudon, nous avons recherché l'alcool amylique normal dans 16 hectolitres d'huiles essentielles provenant de la distillerie G. Claudon, à Denain. Nous n'avons pas trouvé cet alcool.

J'étais donc conduit à penser, avec M. Eltekoff, que la présence du triméthyléthylène et du méthyléthyléthylène symétrique dans l'amylène du commerce pouvait provenir de transpositions moléculaires effectuées pendant l'action du chlorure de zinc sur les alcools de fermentation.

Dans cette hypothèse, il était probable que l'alcool amylique actif, agissant sur le chlorure de zinc fondu, donnerait, outre le méthyléthyléthylène asymétrique, un amylène de transposition.

Pour cela, nous avons fait couler lentement 150 grammes d'alcool amylique actif sur du chlorure de zinc fondu placé dans un tube en fer.

A l'extrémité de l'appareil, les produits dégagés passaient d'abord dans un réfrigérant, puis dans un serpentín entouré d'un mélange de glace et de sel.

Le liquide condensé, agité longtemps avec de l'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau, laissait surnager un liquide mobile, qui a été décanté et séché sur le chlorure de calcium.

La partie du liquide passant à la distillation avant 50° se combinait avec le brome, en donnant un produit de substitution, bouillant à 178° ; la plus grande quantité de ce liquide a été traitée par l'acide iodhydrique fumant, avec lequel il s'est combiné presque entièrement pour donner un iodure qui, après lavage à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, a été séché sur le chlorure de calcium.

A la distillation, cet iodure bouillait à 144-146°.

Traité par l'acétate d'argent, en solution dans l'éther anhydre, il a fourni un acétate bouillant à 132-135°, qui, saponifié par la potasse caustique, s'est transformé en un liquide doué de la fonction alcoolique, et bouillant, après avoir été séché sur du bioxyde de baryum et redistillé, à 118-120°.

Ces différentes réactions montrent bien que, dans l'action du chlorure de zinc fondu sur l'alcool amylique actif, il y a formation de méthyléthyléthylène symétrique $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH=CH-CH}^3$.

Nous avons réussi à isoler, dans cette réaction, 15 grammes de méthylpropylcarbinol, quantité relativement assez considérable et qui nous paraît éloigner toute interprétation autre que celle que nous adoptons, sur la présence du méthyléthylène symétrique dans les amylènes du commerce.

L'alcool amylique dont nous nous sommes servi tournait de -4,22° pour $l=10$ centimètres, son point d'ébullition étant de 127-128°.

M. Kondakoff (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 8, p. 1297), de son côté, espère démontrer qu'il en est ainsi, à l'aide de combinaisons doubles, de formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{ClZnClZnCl}^n$, qui prendraient naissance dans l'action du chlorure de zinc sur les alcools de la série grasse.

Je tiens à faire remarquer en terminant que la publication de ces expériences a déjà été faite dans ma thèse de doctorat ès sciences.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel.)

N° 19. — Sur les propylurées; par M. F. CHANCEL.

Monopropylurée $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}(\text{C}^3\text{H}^7) \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$. — J'ai préparé ce corps par deux procédés différents :

- 1° Par l'isocyanate de propyle et l'ammoniaque;
- 2° Par l'isocyanate de potassium et le sulfate de monopropylamine.

Pour avoir de l'isocyanate de propyle, j'ai d'abord essayé le procédé qui avait donné à Wurtz ses éthers isocyaniques; c'est-à-dire que j'ai fait agir l'isocyanate de potassium récemment préparé sur le propylsulfate de potassium. La réaction ne commence qu'à 240° et les rendements sont très mauvais, de sorte qu'en partant de 52 grammes d'isocyanate de potassium, je n'ai pu obtenir que quelques centimètres cubes d'un liquide que je n'ai pas pu puri-

fier, et qui m'a paru bouillir à 86° ; les vapeurs de ce corps sont des plus irritantes pour les yeux et les poumons.

J'ai ensuite employé le procédé de M. Silva (1) qui consiste à faire agir l'isocyanate d'argent sur l'iodure de propyle. J'ai mis ce dernier corps en excès, afin de modérer la réaction, qui commence en chauffant au bain-marie, mais qui devient rapidement assez vive pour se continuer d'elle-même; on peut même être forcé de la modérer en plongeant dans l'eau froide le ballon qui contient le mélange. En distillant on a un mélange d'iodure et d'isocyanate de propyle; c'est ce mélange que j'ai fait agir sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

La réaction se fait immédiatement, il y a échauffement, l'iodure de propyle se sépare. On évapore au bain-marie la solution aqueuse de monopropylurée ainsi obtenue, afin de chasser l'excès d'ammoniaque; on reprend par l'eau et, par évaporation lente sur l'acide sulfurique, on a de longues aiguilles pouvant avoir près de dix centimètres de longueur.

La préparation par le sulfate de propylamine et l'isocyanate de potassium est plus simple: il suffit de dissoudre les deux corps dans l'eau et de mélanger les solutions; si celles-ci sont assez concentrées, il se précipite du sulfate de potassium. On évapore à sec, on reprend par l'alcool pour séparer le sulfate, on chasse l'alcool et l'on reprend par l'eau, puis on fait cristalliser.

Je me suis assuré que par ces deux procédés on obtenait bien le même corps. Pour cela, j'ai d'abord constaté que le point de fusion était le même, 107° , quand le corps est bien sec. Ensuite j'ai décomposé les deux produits obtenus par l'acide chlorhydrique en tube scellé à 160° ; dans les deux cas j'ai obtenu de l'acide carbonique, du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorhydrate de monopropylamine. Ces deux derniers corps ont été séparés d'abord par l'alcool, et ensuite par cristallisation des chloroplatinates. Par cette expérience, on voit bien que j'ai obtenu la monopropylurée.

L'oxalate et l'azotate sont très solubles dans l'eau et y cristallisent mal; dans l'alcool, l'azotate donne de fines aiguilles.

L'analyse de la monopropylurée m'a donné les nombres suivants:

0^{gr},437 de matière ont donné par la combustion 106 centimètres cubes d'azote à 25° , sous la pression corrigée de 761 millimètres.

0^{gr},436 de matière ont donné par la combustion 0^{gr},399 d'eau et 0^{gr},753 d'acide carbonique.

(1) SILVA, *Comptes rendus*, t. 69, p. 473.

Ces nombres correspondent à :

	Calculé.	Trouvé.
Az	27.45	27.12
H	9.80	10.19
C	47.06	47.10

Dipropylurée dissymétrique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{C}^3\text{H}^7)^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$. — J'ai préparé ce corps par l'action du sulfate de dipropylamine sur l'isocyanate de potassium; les deux corps étant dissous dans l'eau, on a un précipité de sulfate de potassium, et il surnage un liquide huileux que l'on sépare. On évapore les eaux-mères et il se sépare à mesure une nouvelle couche de liquide; quand on est arrivé à sec, on reprend par l'alcool pour extraire l'urée qui peut rester. La totalité de l'urée ainsi obtenue est dissoute dans l'alcool; par évaporation lente du dissolvant on a une masse cristalline formée d'aiguilles enchevêtrées. Cette urée fond à 57°; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans les solutions saturées de sulfate de potassium, comme nous l'avons vu.

Par l'action de l'acide chlorhydrique en tube scellé à 160°, elle se décompose en acide carbonique, chlorhydrate d'ammoniaque et chlorhydrate de dipropylamine; c'est donc bien la dipropylurée dissymétrique.

A l'analyse, ce sel a donné les nombres suivants :

0^{gr},423 de matière ont donné par combustion 0^{gr},425 d'eau et 0^{gr},897 d'acide carbonique.

0^{gr},430 de matière ont donné 75^{cc},5 d'azote à 22° sous la pression corrigée de 759 millimètres;

ce qui correspond à :

	Calculé.	Trouvé.
C	58.33	57.83
H	11.11	11.19
Az	19.44	19.86

Cette urée donne un oxalate neutre bien cristallisé en aiguilles; il est peu soluble dans l'eau et a une réaction acide.

A l'analyse, ce sel a donné les nombres suivants :

0^{gr},405 ont donné par la combustion 0^{gr},331 d'eau et 0^{gr},753 d'acide carbonique;

ce qui correspond à :

	Calculé.	Trouvé.
C	50.79	50.70
H	8.99	9.10

L'azotate se présente sous forme d'un sirop incristallisable.

Dipropylurée symétrique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}(\text{C}^3\text{H}^7) \\ \text{AzH}(\text{C}^3\text{H}^7) \end{smallmatrix}$. — Cette urée a déjà été préparée par M. Hecht (1) en désulfurant la dipropylsulfo-urée par l'oxyde de mercure récemment précipité et humide. J'ai reproduit ce corps par l'action de l'isocyanate de propyle sur la monopropylamine aqueuse à 30 0/0 environ. On verse lentement l'isocyanate dans la base; la réaction est instantanée et accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. Comme j'ai opéré avec de l'isocyanate de propyle mélangé d'iodure de propyle, ce dernier corps a réagi en partie sur la monopropylamine pour donner de l'iodhydrate de dipropylamine; j'ai pu séparer les deux produits de la réaction en utilisant leur grande différence de solubilité dans l'eau; l'iodhydrate est très soluble dans l'eau; on l'enlève par un lavage; l'urée qui reste est dissoute dans l'eau chaude; on a, par refroidissement, des paillettes blanches à éclat micacé.

Le mode de préparation de ce corps montre bien qu'on est en présence de la dipropylurée symétrique; du reste elle diffère, par toutes ses propriétés, de la dipropylurée dissymétrique. Elle fond à 104° et bout à 255°; elle est peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout bien dans l'alcool et l'éther; dans la benzine, elle a la propriété de se dissoudre en très grande quantité dès que la température atteint 35°, tandis qu'en dessous de 10° elle est peu soluble.

Elle se dissout bien dans l'acide acétique cristallisable, mais l'eau la reprécipite; elle cristallise dans une solution d'acide oxalique; en la dissolvant dans la benzine et faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec, on a, par évaporation du dissolvant, un corps sirupeux qui, par l'eau, redonne l'urée; on peut donc dire que si cette urée donne des sels définis, ils sont peu stables et décomposables par l'eau.

A l'analyse, ce sel a donné les nombres suivants :

0^{gr},450 de matière ont donné 0^{gr},443 d'eau et 0^{gr},960 d'acide carbonique.
0^{gr},416 de matière ont donné 71 centimètres cubes d'azote à 20° sous la pression corrigée de 763 millimètres ;

ce qui correspond à :

	Calculé.	Trouvé.
C	58.33	58.18
H	11.11	10.96
Az	19.44	19.64

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille, laboratoire de M. Du villier.)

(1) *D. ch. G.*, t. 23, p. 281. — *Bull.* (3), t. 8, p. 940.

N° 20. — Action de la chaleur sur le permanganate de zinc;
par M. T. KLOBB.

L'acide permanganique forme, en s'unissant avec les divers oxydes métalliques, une série de sels relativement peu connus, si l'on en excepte ceux de potassium, de baryum et d'argent. La raison en est simple : la plupart des permanganates cristallisent difficilement, sont très déliquescents et par conséquent peu maniables. Mitscherlich déjà, dès 1832, en faisait la remarque au cours d'un important travail d'ensemble sur les acides du manganèse (1) ; aussi se borna-t-il à l'analyse des sels de potassium, d'ammonium, de lithium, de baryum et d'argent. Aschoff, en 1861 (2), reprit l'étude des permanganates et réussit à préparer la plupart de ceux que Mitscherlich n'avait fait qu'entrevoir.

En examinant quelques-uns de ces sels, et notamment ceux à base de zinc, de cuivre, de nickel et de cadmium, j'ai reconnu qu'ils donnent naissance, lorsqu'on les chauffe brusquement, à d'abondantes vapeurs roses constituées par le trioxyde de manganèse de Franke. Dès lors, il m'a paru intéressant de déterminer les conditions dans lesquelles se forme cet oxyde encore peu étudié, et dans ce but j'ai choisi le permanganate de zinc, avec lequel la réaction est particulièrement nette.

Permanganate de zinc. — Je prépare ce sel d'après le procédé de Mitscherlich en décomposant du sulfate de zinc par une quantité strictement équivalente de permanganate de baryum. La solution, séparée par filtration du sulfate de baryum, est évaporée au bain-marie dans le vide jusqu'à consistance très épaisse, et mise à cristalliser sous cloche, en présence d'acide phosphorique anhydre.

Les cristaux aciculaires ainsi obtenus, essorés à la trompe, et séchés au moyen d'une plaque poreuse, sur l'anhydride phosphorique, contiennent 6 molécules d'eau. (Trouvé : Mn, 26,64 0/0. — Théorie, pour $Mn^2O^3Zn.6H^2O$: 26,69.) Il est difficile d'obtenir des cristaux isolés, mais les aiguilles dont est formée la masse peuvent avoir plusieurs centimètres de longueur.

Le permanganate de zinc est un sel violet-noir, soluble dans l'eau en toute proportion, et déliquescent. A l'état solide, il paraît pouvoir se conserver indéfiniment lorsqu'il est bien exempt de chlorures ; dans le cas contraire, il finit par répandre l'odeur du chlore

(1) *Ann. de Poggendorff.* t. 25, p. 287.

(2) *Über die Übermangansaure und Überchromsäure. Dissert. Göttingen.*

en se décomposant peu à peu. Sa solution aqueuse, soustraite à l'action de la lumière, n'est pas moins stable que celle du permanganate de potassium.

Maintenu pendant quelque temps dans le vide à 100°, il perd environ 5 molécules d'eau en se décomposant partiellement; quant à la dernière molécule d'eau, elle ne peut être chassée sans destruction complète.

Chauffé progressivement au contact de l'air, il fond vers 100° et se décompose peu au delà, en dégageant de l'oxygène et de la vapeur d'eau. A 130°-140°, l'effervescence est très vive; quand elle est terminée, il reste une masse poreuse, grise, constituée par du manganite de zinc. Soumis à l'action d'une chaleur brusque, il dégage des vapeurs roses de trioxyde de manganèse. Je me suis proposé d'abord de mesurer l'oxygène produit lors de la décomposition progressive du sel. A cet effet, je me sers de l'appareil de Dupré pour le dosage de l'azote dans les matières organiques. La substance renfermée dans un petit ballon est chauffée vers 140° dans un bain de paraffine : on a d'abord chassé l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique pur. Quand la décomposition est achevée, on balaye l'oxygène du ballon dans l'éprouvette à potasse et on fait la lecture du gaz sur la cuve à eau. Voici les données d'une expérience :

Poids du sel.....	0 ^{gr} ,346
V.....	31 ^{cc} ,2
H.....	741 ^{mm} ,6
t°.....	11°

On en tire : $V_0 = 28^{\circ},8$; d'où oxygène 11,9 0/0.

L'équation $Mn^2O^3Zn = 2MnO^2 + ZnO + O^2$ en exige 11,6 0/0.

Anhydride manganique. — Le trioxyde de manganèse a été signalé pour la première fois en 1887 par Franke. Ce chimiste l'obtient en faisant tomber sur du carbonate de soude sec une dissolution de permanganate de potassium dans l'acide sulfurique concentré. Chaque goutte de liquide produit au contact du sel alcalin un nuage rose : ces vapeurs sont entraînées dans un tube garni de fragments de verre et entouré d'un mélange réfrigérant, où elles se condensent sous la forme d'un enduit rouge foncé, presque noir. Le rendement est excessivement minime, Franke n'ayant jamais pu obtenir plus de 0^{gr},12 de produit dans une seule opération; en outre, la poudre ainsi condensée retient une petite quantité d'eau, dont il faut tenir compte dans l'analyse. Franke si-

gnale d'autre part l'existence d'un composé gazeux, de couleur bleue, et qui répondrait à la formule MnO^4 (1).

Ces expériences ont été reprises par Thorpe et Hambly (2). Le procédé de préparation est le même, mais les rendements encore moindres ; aussi les auteurs ne pouvant faire l'analyse du composé par les méthodes pondérales ordinaires, font-ils usage du procédé volumétrique de Chatard et ils déterminent ainsi la composition du trioxyde par l'analyse de sa solution dans l'acide sulfurique étendu. Quant au composé bleu MnO^4 , Thorpe et Hambly n'ont pas réussi à l'obtenir. J'ajouterai immédiatement que, de mon côté, il m'a été impossible de l'apercevoir.

Si l'on cherche à séparer le trioxyde de manganèse en chauffant simplement le permanganate de zinc seul, on constate que la plus grande partie des vapeurs roses est décomposée aussitôt par l'eau qui se dégage en même temps : on n'obtient ainsi que quelques gouttes de liquide tenant en dissolution de l'acide permanganique. Après plusieurs tentatives infructueuses je me suis arrêté au dispositif suivant.

Le sel de zinc est additionné d'anhydride borique fondu et pulvérisé et ce mélange est chauffé, par petites portions de 1 à 2 grammes, dans une série de tubes de 30 à 40 centimètres de longueur et 15 millimètres de diamètre. Au sortir des tubes, qui sont maintenant horizontalement au moyen d'un support, les vapeurs passent dans un laveur à acide sulfurique pur contenant un peu d'anhydride ; ce flacon doit avoir une assez grande capacité, afin que le titre de l'acide ne s'abaisse pas trop par suite de l'absorption de l'eau. Les vapeurs se déshydratent et l'anhydride manganique traverse le liquide sans s'y dissoudre notablement. Enfin le trioxyde est condensé dans un tube de verre garni de petits fragments de porcelaine bien secs ; pour plus de précaution ce tube est isolé de la trompe par un autre tube à acide phosphorique anhydre. On provoque une aspiration modérée à travers l'appareil pendant toute la durée de l'expérience (3).

Propriétés du trioxyde. — Ainsi obtenu, l'anhydride manganique se présente sous la forme de petites masses très hygrométriques, de couleur kermès. Dès que l'on établit la communication, avec l'air extérieur, il pénètre assez d'humidité pour que les

(1) *Journ. für praktische Chemie*, 1887, t. 36, p. 31.

(2) *Journ. of chemical Society*, 1888, t. 53, p. 178.

(3) Je n'ai pas jugé nécessaire de refroidir le tube où se condense le trioxyde, comme le font Francke et Thorpe, et j'estime que si leur produit se décomposait aussi facilement, c'est sans doute à cause d'un peu d'eau entraînée.

parois du tube à trioxyde, jusque là tout à fait incolores, se recouvrent d'un enduit rouge-violacé, dont la couleur rappelle celle des solutions de permanganate. Mais si l'on soude le tube à la lampe, le produit peut se conserver assez longtemps sans altération apparente.

L'anhydride manganique ne semble pas exister à l'état de vapeur, mais de corps solide en poussière très ténue. Entraîné par un courant d'air, il traverse la plupart des liquides sans s'y dissoudre ou s'y décomposer complètement, et peut parcourir ainsi de grandes distances sans se condenser. Par contre, toute paroi, tout corps solide interposé provoquent immédiatement la formation d'un dépôt rouge foncé. Ce corps est doué d'une odeur spéciale, que Franke compare à celle du chlore, mais qui me semble avoir peu d'analogie avec cette dernière ; elle est d'ailleurs fort supportable.

Si l'on fait passer l'anhydride dans un tube chauffé vers 60°, il se décompose en recouvrant les parois d'un enduit brun. Mélangé avec un excès d'air ou d'oxygène, il se dissout dans l'eau en produisant de l'acide permanganique. Il en est de même si on remplace l'eau par l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré absorbe énergiquement le trioxyde en suspension dans l'air humide ; le liquide se colore en vert foncé et contient maintenant de l'anhydride permanganique ; si l'on étend d'eau, on obtient une solution violette d'acide permanganique hydraté. Humecté d'une très petite quantité d'eau, le trioxyde sec se décompose avec dépôt d'oxyde brun. La potasse, l'eau de baryte en absorbent une certaine quantité en donnant du manganate. L'iodure de potassium est décomposé à froid avec mise en liberté d'iode, de potasse, et d'un oxyde inférieur de manganèse.

Analyse du trioxyde. — On ne peut songer à faire la pesée directe de l'anhydride, la quantité de matière étant beaucoup trop faible. C'est à peine si en employant de 10 à 20 grammes de permanganate on réussit à obtenir plus de 5 centigrammes d'oxyde. J'ai donc dû me contenter d'établir par la méthode volumétrique le rapport entre le métal et l'oxygène. A cet effet, le trioxyde, recueilli à la manière ordinaire, est introduit avec les fragments de porcelaine dans un appareil de Frésenius, de très petite dimension, et décomposé par l'acide chlorhydrique à chaud. On a :



Le chlore étant recueilli dans de l'iodure de potassium, on titre par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté. D'autre part, le

chlorure de manganèse est transformé en sulfate, puis en acide permanganique (procédé de Chatard) à l'aide du bioxyde de plomb et de l'acide azotique (1). Enfin on titre à l'acide oxalique l'acide permanganique formé. Voici les chiffres relatifs à une des expériences :

Iode mis en liberté..... 0,1249
Manganèse titré à l'état de MnO^4H 0,01507

2 atomes d'iode correspondant à 1 atome d'oxygène en sus du protoxyde, on a :

$$\text{Oxygène actif} \dots\dots\dots 0,1249 \times \frac{16}{2 \times 127} = 0,00786$$

et d'autre part :

$$\text{Oxygène du protoxyde} \dots\dots\dots 0,01507 \times \frac{16}{55} = 0,00438$$

La composition expérimentale de l'oxyde est donc représentée par :

Manganèse	0,01507
Oxygène.....	$\left. \begin{array}{l} 0,00786 \\ 0,00438 \end{array} \right\}$
P.....	<u>0,02731</u>

D'où : Oxygène total O/O : 44,7. La formule MnO^3 en exige 46,69. Le bioxyde MnO^2 renferme 36,7 et l'anhydride Mn^2O^7 50,4 O/O.)

Malgré l'imperfection de ce résultat, je crois cependant avoir suffisamment établi l'identité du nouvel oxyde avec celui de Franke. Au surplus, la composition de l'anhydride manganique ne pourra être fixée avec une entière certitude que lorsqu'on disposera d'un mode de préparation susceptible de fournir des quantités moins réduites de ce composé.

(Laboratoire de l'École supérieure de pharmacie de Nancy).

N° 24. — Sur le dosage du fluor dans les gaz combustibles ; par M. Maurice MESLANS.

Les fluorures organiques sont, en général, très stables : les éthers fluorhydriques, en particulier, ne se décomposent que sous l'influence d'une température élevée ; et lorsque ces composés sont gazeux, le dosage du fluor présente quelque difficulté.

J'ai étudié plusieurs procédés pour effectuer l'analyse de ces

(1) THORPE et HAMBLY, *loc. cit.*

gaz ; je décrirai ici la méthode qui m'a paru fournir les résultats à la fois les plus certains et les plus rapides pour le dosage du fluor.

Lorsque les fluorures organiques, combustibles, sont brûlés dans l'oxygène, le fluor est intégralement transformé en acide fluorhydrique, si la molécule renferme la quantité d'hydrogène nécessaire à cette transformation. On peut donc, soit effectuer un dosage volumétrique de cet acide, au moyen d'une solution alcaline, soit le transformer en fluorure de calcium et avoir ainsi le fluor en poids.

L'appareil est le même dans les deux cas : il se compose d'un ballon à combustion, en verre, d'environ 500 centimètres cubes de capacité et fermé au moyen d'un bouchon de caoutchouc percé de trois trous. L'un d'eux livre passage au tube d'un robinet de verre, dans lequel est mastiqué un tube de platine, qui descend au centre du ballon. Les deux autres laissent passer deux tubes de verre, dans lesquels sont mastiqués deux gros fils de platine. A l'intérieur du ballon, l'un d'eux est en contact avec le tube de platine, l'autre descend parallèlement à lui ; un fil de platine, plus fin, est enroulé autour du tube de platine, et les spires se continuent dans son prolongement, formant ainsi un tube à claire-voie, dont l'extrémité est fixée sur le second conducteur.

Au moyen d'un courant électrique on peut porter la spirale à l'incandescence.

1° Dosage volumétrique. — On place dans le ballon un volume déterminé d'une solution titrée de potasse étendue ; on y fait le vide au moyen de la trompe à eau, puis on y laisse pénétrer environ 400 centimètres d'oxygène ; un vide partiel (10 centimètres de mercure environ) doit être conservé dans le ballon.

Le gaz à analyser est mesuré sur le mercure dans une cloche graduée à robinet ; un tube de caoutchouc à vide réunit la cloche au ballon. Par une manœuvre des robinets, on fait passer lentement le gaz de la cloche dans le ballon. Il rencontre à la sortie du tube de platine, la spirale incandescente et s'enflamme aussitôt. En tenant le ballon dans la main, le col presque horizontal, on lui donne un mouvement qui fait tourner le liquide à l'intérieur, et lui fait mouiller continuellement les parois. L'acide fluorhydrique, qui prend naissance dans la combustion, est aussitôt absorbé par la liqueur alcaline, et le verre n'est nullement attaqué. Lorsque la cloche est remplie de mercure, on ferme un instant le robinet, et après y avoir fait passer quelques centimètres cubes d'air, on ouvre de nouveau, pour chasser dans

le ballon le gaz contenu dans le tube. Il ne reste plus qu'à titrer la liqueur pour obtenir le poids d'acide fluorhydrique absorbé.

Dosage à l'état de fluorure de calcium. — Pour doser le fluor en poids, on opère de la même façon, mais en ayant soin de remplacer la liqueur alcaline titrée par un lait de chaux pure. Le ballon renferme après la combustion un mélange de chaux, de carbonate et de fluorure de calcium. Ce mélange est versé dans une capsule de platine, dans laquelle on réunit les eaux de lavage; après évaporation au bain-marie, on calcine pour rendre le fluorure de calcium facile à filtrer. On reprend par l'acide acétique, et on évapore à sec au bain-marie. Après avoir épuisé le résidu par l'eau bouillante, on filtre, on calcine et on pèse le fluorure de calcium.

Si l'on veut opérer sur un volume de gaz assez grand, on peut le faire sans augmenter le volume du ballon à combustion. Il suffit de remplacer le robinet simple par un robinet à trois voies, en relation par sa troisième branche, avec un récipient à oxygène. Les produits de la combustion étant entièrement absorbés par le réactif, le vide se produit dans le ballon par la combustion même et il suffit d'introduire une nouvelle charge d'oxygène pour continuer l'opération.

§ 22. — Note sur quelques dérivés de l'acide pyruvique;
par M. L. SIMON.

Jusqu'ici l'acide pyruvique a été décrit comme un liquide sirupeux. J'ai réussi par une purification plus complète à l'obtenir cristallisable.

A cet état de pureté, il est presque incolore, et se solidifie dans le voisinage de 0° sous forme de très jolis cristaux qui ne fondent plus qu'à + 9°.

(Il me paraît probable que son point de fusion est encore un peu plus élevé.)

J'ai vérifié sa composition et son poids moléculaire :

- 1° par son analyse ;
- 2° par des mesures cryoscopiques dans l'eau et l'acide acétique ;
- 3° par la saturation de cet acide par des liqueurs alcalines titrées en présence de phénolphthaléine ou d'orangé n° III.

Son indice de réfraction s'accorde avec la valeur théorique qui correspond à la formule connue $\text{CH}_3\text{-CO-CO.OH}$.

L'acide se dissout dans l'eau et s'unit aux bases fortes avec des

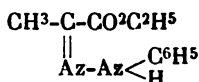
dégagements de chaleur représentés par les données thermiques suivantes :

$C^3H^4O^4 + aq$	cal 4,4
$C^3H^4O^4 + NaOH\ aq$	11,0
$C^3H^4O^4 + KOH$	10,9
$C^3H^4O^4 + 1/2(BaO^2H^2)\ aq$	12,5

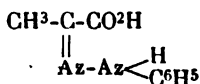
L'oxydation en solution très étendue par le permanganate de potassium alcalin donne uniquement de l'acétate de potassium.

L'oxydation par les différents agents chromiques (solution d'acide chromique dans l'eau, dans l'acide acétique, solution d'acide chlorochromique dans le chloroforme) donne des matières vertes, solubles dans l'eau, dont l'étude n'a pas été continuée.

J'ai préparé le pyruvate d'éthyle signalé par Böttinger et je l'ai caractérisé par son hydrazone bien cristallisée (fondant à 114°) :



Ce corps est d'ailleurs identique avec le produit d'éthérification de l'acide phénylhydrazone-pyruvique :



(Fischer et Jourdan, *Bull.* (2), t. 43, p. 387.)

L'aniline réagit même à froid sur le pyruvate d'éthyle en solution alcoolique en donnant deux corps jaunes bien cristallisés, fondant l'un à 144°, l'autre vers 250°, distincts par conséquent de l'anilide pyruvique, découverte par Nef (*Annales de Liebig*, 1892) qui fond à 104°.

Il semble probable que l'un de ces corps est l'éther éthylique de l'acide anilpyruvique.

Le sodium agit vivement à froid sur le pyruvate d'éthyle dissous dans l'éther absolu.

Je me propose de poursuivre l'étude de cette réaction.

(Travail fait au laboratoire de M. Joly à l'École normale supérieure).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1893.

Présidence de M. A. COMBES.

Est présenté pour devenir membre :

M. FERRAND, 8, quai des Brotteaux, à Lyon, présenté par MM. BARBIER et RECOURA.

M. MAQUENNE a comparé l'hydrocarbure C^7H^{14} qu'il a obtenu en soumettant l'heptine (*méthylcyclohexène*) de la perséite à l'action de l'acide sulfurique, avec l'heptanaphtène de M. Markownikoff sur un échantillon fourni par cet auteur lui-même. Ces deux produits concordent dans toutes leurs propriétés chimiques et physiques; il est donc démontré qu'ils sont identiques, ainsi que M. MAQUENNE l'avait annoncé dans son dernier travail.

M. SIMON indique une préparation du pyruvate d'amyle dont le rendement est théorique. Ce procédé semble *a priori* susceptible de s'appliquer à la préparation des éthers lorsque l'acide, l'alcool et l'éther sont moins volatils que l'eau.

M. C. CHABRIÉ a étudié le passage des matières grasses dans l'urine.

Il a examiné un cas de chylurie parasitaire et a constaté que lorsque les quantités de graisses augmentaient, les proportions d'albumine étaient plus faibles, bien qu'on admette généralement le contraire, et il a noté que dans cette affection les proportions de l'urée et des sels n'étaient pas anormales.

Il a observé un cas de lipurie chez un brightique présentant de l'adipase; les graisses étaient peu abondantes dans la sécrétion urinaire.

Enfin M. Chabrié a provoqué expérimentalement le passage des graisses dans l'urine en faisant la ligature du gros intestin à des

cobayes. Des hommes atteints de hernies étranglées présentèrent aussi de la lipurie.

Ces résultats ont conduit M. Chabrié à poursuivre cette étude avec M. Dissard. Ils ont injecté de la bile de bœuf à des cobayes et ont observé le passage des graisses dans l'urine de ces herbivores. Cette expérience, qui était la conséquence des faits recueillis par la ligature intestinale, semblent montrer que les lipuries sont des maladies de foie.

M. LAUTH communique, au nom de M. PRUD'HOMME, une étude sur l'action de l'acide formique sur les deux amidoalizarines (1.2.3) et (1.2.4); il décrit les composés obtenus dont il a étudié les propriétés tinctoriales. Il a constaté que l'introduction du groupe AzHCHO dans l'alizarine modifie les teintes à peu près comme ferait un groupe AzO^2 .

M. SALADIN présente un four électrique qu'il a imaginé en vue de réaliser des températures élevées sous pression; il se compose essentiellement d'un autoclave, au milieu duquel est placé le creuset, entouré par une spirale de platine qui peut être portée au blanc par un courant électrique; la mesure de la température obtenue s'effectue au moyen d'un couple Lechatelier.

M. LE BEL discute les formules stéréochimiques de l'acide tartrique et de ses dérivés qui ont été mal interprétées par M. Colson.

M. FRIEDEL demande à ajouter un mot seulement à la réponse que M. Le Bel vient de faire à M. Colson en ce qui concerne l'anhydride acétyl-tartrique. Pour l'acide acétyl-tartrique, les deux atomes de carbone ne sont pas liés l'un à l'autre, dans les idées généralement admises, d'une manière rigide et invariable, de façon que leurs bases correspondent à celles d'un prisme droit à base de triangle équilatéral, comme le suppose M. Colson. Les deux atomes jouissent d'une mobilité relative sans laquelle il existerait, pour le bromure d'éthylène, par exemple, deux isomères au moins. De plus, les deux moitiés de l'acide tartrique actif, c'est-à-dire les deux atomes de carbone asymétrique avec les atomes et groupes atomiques qui lesaturent, sont superposables; une action qui se produit sur l'un se produit de même sur l'autre et, au lieu d'aller en sens contraire de la première, elle doit ajouter son effet au premier.] C'est précisément le contraire de la conclusion tirée par M. Colson de prémisses inexactes.

M. Friedel le remercie de la leçon de géométrie élémentaire qu'il a bien voulu lui donner, en ce qui concerne la possibilité de

faire passer un plan par les deux atomes d'hydrogène ramenés sur une même arête du prisme rigide de M. Colson. Il faut remarquer néanmoins que, même en admettant cette supposition arbitraire, le plan passant par ces quatre points ne serait, en aucune façon, pour aucun des acides tartriques un plan de symétrie de la molécule.

M. HANRIOT donne connaissance d'une note de M. APÉRY concernant l'influence des densités des solutions sur leur mélange et, par suite, sur les réactions chimiques qui peuvent se produire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 23. — Sur les acides triacétyl- et tribenzoyl-dibromogalliques; par M. Alexandre BIÉTRIX.

Dans une précédente note, nous avons étudié les éthers alcooliques de l'acide dibromogallique produits dans le carboxyle. Nous publions aujourd'hui les dérivés triacétylés et tribenzoylés obtenus dans l'éthérification des OH phénoliques.

La fonction triphénolique de l'acide dibromogallique



laisse prévoir l'existence de plusieurs dérivés acétylés ou benzoylés. Nous avons étudié seulement les dérivés trisubstitués obtenus en poussant l'éthérification à fond.

Priwoznik (1) a signalé avant nous un acide dibromogallique tétracétylé, comme Nachbaur (2), d'autre part, avait signalé un acide gallique tétracétylé. Théoriquement la formation de ces composés paraît invraisemblable, et d'ailleurs si on consulte les mémoires de ces auteurs dont les résultats ont été reproduits par Beilstein (3) et dans le dictionnaire de Würtz (4), on constate qu'aucune analyse n'a été publiée par Priwoznik. Quant au dosage du carbone et de l'hydrogène dans l'acide gallique acétylé, on sait qu'un groupe

(1) PRIWOZNIK, Bd 3, p. 643.

(2) NACHBAUR, *Journal für prakt. Chemie*, t. 72, p. 431.

(3) BEILSTEIN, *Organische Chemie*, t. 2, p. 1219.

(4) *Dictionnaire de Würtz*, t. 1, 2^e partie, p. 1515.

acétylé en plus ou en moins change peu les résultats de l'analyse centésimale.

Précisément la formation de l'acide dibromogallique acétylé était indiquée pour se rendre compte du degré d'acétylation de la molécule gallique ; le dosage du brome devait trancher la question. Or, Priwoznik ne l'a pas réalisé. Il a escompté l'existence de l'acide gallique tétracétylé soi-disant obtenu par Nachbaur, pour conclure à celle de l'acide dibromogallique tétracétylé. Dans cette note, nous nous proposons de rétablir les faits.

Acide triacétyldibromogallique $C^6Br^2(OC^2H^3O)^3COOH$. — Nous avons obtenu ce corps en faisant bouillir pendant une heure l'acide dibromogallique avec le chlorure d'acétyle employé en grand excès, afin de pousser l'acétylation à fond. On recueille un résidu brun insoluble dans l'eau froide.

Nous avons essayé de le purifier en le dissolvant dans l'alcool ou l'éther et le faisant cristalliser ; mais ces solutions n'abandonnent par évaporation qu'un liquide huileux, incristallisable et difficile à purifier.

Nous avons alors laissé en contact avec l'eau froide pendant un jour ; la masse, primitivement visqueuse, a durci peu à peu et nous avons obtenu un composé blanc amorphe, privé de son excès d'acide acétique.

Ce composé, séché dans le vide, a été soumis à l'analyse, qui a donné les résultats suivants pour le brome :

Matière employée.....	0,770
Bromure d'argent.....	0,633
Brome.....	0,269
Brome 0/0.....	34.93
La formule $C^6Br^2(OC^2H^3O)^3CO^2H$ exige.....	35.23
La formule $C^6Br^2(OC^2H^3O)^3CO^2C^2H^3O$ exige..	32.26

L'éthérification complète a donc conduit à un acide triacétylbromogallique. Cet acide fond à 94-95°. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec l'eau de chaux et l'eau de baryte une coloration rose.

Acide tribenzoyldibromogallique $C^6Br^2(OC^7H^5O)^3CO^2H$. — En faisant bouillir pendant quelques heures, au bain-marie et au réfrigérant ascendant, un mélange dibromogallique et de chlorure de benzoyle en excès, on obtient un composé visqueux précipitant par l'eau. Ce corps, soluble dans l'alcool et l'éther, ne cristallise pas de ses solutions. Pour l'obtenir à peu près pur, nous le dissolvons dans l'éther et nous le reprécipitons par l'eau. Dans ces conditions

on recueille une poudre blanche amorphe, qui, séchée dans le vide et analysée, donne les résultats suivants pour le brome :

Matière employée.....	0,552
Bromure d'argent.....	0,318
Brome.....	0,135
Brome 0/0.....	24.4
La formule $C^6Br^2(OC^7H^5O)^3CO^2H$ exige.....	25
La formule $C^6Br^2(OC^7H^6O)^3CO^2C^7H^5O$ exige..	21.5

Le dérivé ainsi formé, qui est encore trisubstitué, fond à 95-96°. Il est insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration verte.

Dans les deux préparations précédentes, nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour arriver à l'éthérification totale de la molécule dibromogallique. Dans l'un ou l'autre cas nous n'avons pu dépasser la trisubstitution. Ce résultat nous permet donc de conclure à une erreur de MM. Nachbaur et Priwoznik et d'affirmer la non-existence des dérivés tétracétylés de l'acide gallique et de l'acide dibromogallique.

(Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Cazeneuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 21. — Recherches sur la constitution des matières colorantes du groupe de la rosaniline et de leurs sels acides; par M. A. ROSENSTIEHL.

Les mémorables travaux de MM. E. et O. Fischer (1) ont fait connaître la constitution de la rosaniline et de ses congénères d'une manière qui ne laisse place à aucun doute, et ces travaux ont porté leurs fruits en devenant le point de départ d'un grand nombre de procédés qui permettent de faire la synthèse de corps appartenant à cette classe.

Mais si du côté de la rosaniline la question est totalement résolue, il n'en est pas de même en ce qui concerne les combinaisons que l'on considère comme les sels de ce corps, et qui ont acquis, par leurs propriétés tinctoriales, une importance de premier ordre.

Une fait mal observé, et des idées préconçues, ont eu pour résultat de faire prendre des hypothèses peu satisfaisantes pour des vérités démontrées.

Par ses recherches classiques sur « les matières colorantes pro-

(1) *Annalen der Chemie*, t. 194, p. 285.

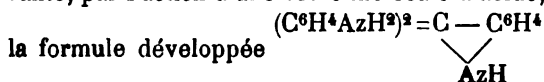
duites par l'aniline » publiées le 20 février 1862, A. W. Hofmann fixa la formule brute de la fuchsine $C^{20}H^{20}Az^3Cl$ et celle de la rosaniline $C^{20}H^{21}Az^3O$ (*Proceedings of royal society*, t. 13, p. 2).

Il interpréta aussitôt les résultats de l'expérience en envisageant la première comme le chlorhydrate $C^{20}H^{19}Az^3.HCl$; la seconde comme l'hydrate $C^{20}H^{19}Az^3.H^2O$, d'une triamine $C^{20}H^{19}Az^3$, qu'il ne réussit d'ailleurs pas à préparer.

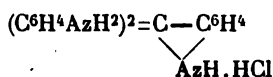
Cette interprétation, comme la suite le démontrera, était prématurée; mais elle était parfaitement en harmonie avec l'état de la science en 1862.

Cette circonstance, ainsi que la grande autorité attachée à son nom firent accepter les idées de A. W. Hofmann sans aucune discussion.

Aussi, quand, en 1878, MM. E. et O. Fischer (1) eurent découvert le carbure fondamental de la fuchsine, et qu'ils eurent réussi à faire la synthèse de son homologue inférieur $C^{19}H^{18}Az^3Cl$, adoptèrent-ils l'hypothèse de A. W. Hofmann, et continuèrent-ils à considérer cette matière colorante comme le chlorhydrate d'une amine tertiaire hypothétique $C^{19}H^{17}Az^3$. Mais pour expliquer comment cette triamine pouvait donner naissance à une matière colorante, par l'action d'une seule molécule d'acide, ils lui attribuèrent



En s'unissant avec une seule molécule d'acide chlorhydrique, cette triamine formerait un monochlorhydrate



coloré (*Berichte der deut. chem. Ges.*, t. 13, p. 2351).

C'est la double liaison de l'un des atomes d'azote avec deux atomes de carbone différents, qui, dans la pensée des chimistes était la cause de la coloration. A l'hypothèse de A. W. Hofmann qui disait : la fuchsine est le monochlorhydrate d'une triamine, ils en ajoutèrent une nouvelle : ce monochlorhydrate est un colorant à cause de la liaison qui existe entre le carbone du méthane, le carbone du phényle et l'un des trois atomes d'azote de cette triamine. En faisant cette nouvelle hypothèse, MM. E. et O. Fischer étaient encore d'accord avec des idées émises par MM. Graebe et Lieber-

(1) *Annalen der Chemie*, t. 134, p. 285.

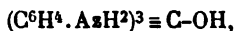
mann (1), développées par A. Witt (2) et si bien acceptées qu'elles sont enseignées encore aujourd'hui.

Cependant il y avait une inconséquence évidente à considérer la rosaniline comme le carbinol du triphénylméthane triamidé, et la fuchsine comme le chlorhydrate d'une amine tertiaire. Si la

fuchsine est $\begin{array}{c} (\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^2 = \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{AzH}^2\text{Cl} \end{array}$, la rosaniline devrait être

$\begin{array}{c} (\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^2 = \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{AzH}^2(\text{OH}) \end{array}$.

Mais le principal résultat du travail de MM. E. et O. Fischer était précisément de prouver que la rosaniline est



c'est-à-dire que le groupe OH est lié directement au carbone. Dès lors l'atome de chlore, qui, dans la fuchsine est substitué au groupe OH de la rosaniline, devait aussi être uni au carbone et sa formule développée serait $(C^6H^4.AzH^3)^3 \equiv C-Cl$. C'est-à-dire que, puisque la rosaniline est un alcool tertiaire amidé, la fuchsine devait être considérée comme son éther chlorhydrique.

J'ai déjà montré dans ces *Bulletins* (3), en 1880, les complications qui résultent bien inutilement de l'interprétation illogique à laquelle MM. E. et O. Fischer ont cru devoir donner la préférence. J'ai fait voir que la conception suivant laquelle les matières colorantes du groupe de la fuchsine seraient les éthers simples d'un alcool aromatique tertiaire amidé était pleinement d'accord avec les faits connus.

M. V. de Richter (4) arriva huit ans après moi (1888) aux mêmes conclusions, mais par une autre voie.

V. de Richter avait préparé l'éther diphenylacétique tétranitré $[\text{C}^6\text{H}^3.(\text{AzO}^2)^3]^2=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ et avait observé que cette combinaison fonctionnait comme un acide, et que ses sels alcalins possédaient en dissolution aqueuse une riche coloration bleue. Cette circonstance le fit penser à la leucaniline $(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^3)^3\equiv\text{C}-\text{H}$, qui présente avec le corps ci-dessus la plus grande analogie de constitution.

(1) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. 4, p. 106 (1868).

(2) *Ibid.*, t. 9, p. 522.

(3) *Bull.* t. 33, p. 342 et 426.

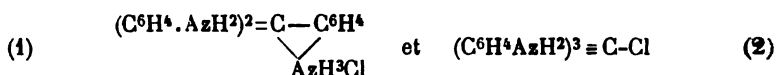
(4) *D. ch. G. i.* 21, p. 2475.

Si dans le premier, dont les fonctions sont acides, l'introduction d'un élément basique provoque la coloration, dans le deuxième, dont les fonctions sont basiques, la coloration pourrait bien être due à l'introduction d'un élément acide.

Le travail de V. de Richter en est resté là.

Mon but aujourd'hui est de prouver expérimentalement que la fuchsine est l'éther chlorhydrique de la rosaniline, et que cette constitution est commune aux matières colorantes de ce groupe.

En comparant les formules proposées pour la fuchsine



on voit que la première renfermant deux groupes AzH^2 non saturés doit être une diamine et que la deuxième qui renferme trois AzH^2 doit être une triamine.

C'est-à-dire que si l'on sature par ClH toutes les affinités de la molécule, la limite de saturation est arrivée pour la première formule quand le nombre d'atomes de chlore est le même que celui des atomes d'azote, tandis que pour la deuxième, cette limite est atteinte quand il y aura quatre atomes de chlore pour trois atomes d'azote.

La première formule a pour elle l'autorité de A. W. Hofmann, qui a décrit un trichlorhydrate de rosaniline.

On pourrait dès lors considérer la question comme tranchée en sa faveur, si le fait de l'existence d'un trichlorhydrate de rosaniline ne pouvait être mis en doute. En effet, si l'on remonte aux sources, et si on consulte le mémoire original de A. W. Hofmann, on acquiert la certitude que l'éminent chimiste n'a attaché qu'une importance secondaire aux sels acides.

Ayant constaté la présence de trois atomes d'azote, il ne pouvait pas lui venir en idée, d'après les résultats acquis à la science par ses travaux antérieurs, qu'un sel saturé de rosaniline pût contenir plus de trois atomes du radical acide. Ce mémoire sera analysé plus loin. Pour l'instant, il suffit de dire que Hofmann n'a pas publié ses analyses et qu'il ne paraissait pas satisfait du résultat qu'elles avaient donné.

Il était donc indiqué de reprendre ce travail.

Je ne me suis pas borné à reproduire le chlorhydrate déjà préparé par A. W. Hofmann; j'ai préparé les bromhydrates et les chlorhydrates du violet hexaméthylé et du vert malachite, deux

matières colorantes qu'il est aisé de se procurer à l'état de pureté suffisante.

A cette liste de six corps, dérivés du triphénylméthane, j'ajoute un septième, qui appartient à la série du diphenylméthane.

Ce corps est aussi une matière d'un grand pouvoir colorant, quoique sa fugacité le rende impropre aux usages industriels.

Son étude a été faite dans le but de montrer à quel point sont générales, et la méthode de saturation suivie et l'arrangement atomique des matières colorantes dérivées du méthane phénylé et amidé.

L'idée d'étudier les bromhydrates a été suggérée par un travail de MM. Brunner (1) et Brandenburg, publié en 1877, c'est-à-dire un an avant l'apparition du mémoire de MM. E. et O. Fischer.

D'après ce travail, les auteurs avaient obtenu un corps qu'ils ont caractérisé comme un tétrabromhydrate de violet tétraméthylé. L'analyse de cette note trouvera naturellement sa place plus loin ; pour le moment il suffira de remarquer que l'observation de MM. Brunner et Brandenburg n'a eu aucune influence sur les théories enseignées encore aujourd'hui.

Polychlorhydrate de fuchsine. — Ce sel a été obtenu et analysé par A.-W. Hofmann (*Proceedings of royal Society*, t. 10, p. 7 et 8). Il décrit sa préparation et ses propriétés de la manière suivante :

« Le monochlorhydrate de rosaniline se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne. Cette solution, légèrement chauffée et additionnée d'acide chlorhydrique très concentré, se solidifie par le refroidissement en un réseau de magnifiques aiguilles de couleur rouge-brune, qu'il faut laver avec de l'acide chlorhydrique concentré et sécher dans le vide sur l'acide sulfurique et la chaux, car l'eau la décompose avec reproduction du dérivé monoacide. Le sel obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré est le composé avec trois équivalents d'acide $C^{20}H^{19}Az^3.3ClH$.

« Exposé à la température de 100°, ce sel perd son acide graduellement ; les cristaux bruns deviennent bleu-indigo, et si l'on continue de chauffer jusqu'à ce que le poids soit devenu constant, le sel original à reflets verts, ne contenant qu'une molécule d'acide se trouve reproduit ; il a été identifié par l'analyse.

« Le sel acide se combine au chlorure de platine, mais le corps ainsi formé étant incristallisable, ne peut être obtenu à l'état de

(1) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. 10, p. 1845.

pureté. D'après le dosage du platine, qui n'a donné que des résultats approximatifs, j'admets qu'il contient $C^{90}H^{19}Az^{33}ClH_3PtCl_2$.

Les paroles de A.-W. Hofmann, que je viens de citer textuellement, montrent la nature de la difficulté que présente la préparation du polychlorhydrate.

Encore est-il l'un des plus faciles à préparer, ainsi qu'on le verra dans la suite.

D'un côté le sel abandonne facilement de l'acide, tandis que de l'autre il ne perd qu'avec difficulté l'eau qu'il renferme. On comprend aisément qu'un produit ainsi préparé ne puisse donner à l'analyse de résultats constants.

La quantité de chlore trouvée, cependant, est toujours supérieure à celle exigée par le trichlorhydrate, mais inférieure à celle qui correspondrait à quatre atomes de chlore. En présence de l'impossibilité d'enlever l'eau adhérente au produit, sans enlever en partie l'acide, j'ai renoncé à employer la voie humide.

Préparation du polychlorhydrate par voie sèche.—La fuchsine pure a été finement broyée et séchée dans le vide à 100° , puis exposée dans un petit tube en U, à un courant de gaz chlorhydrique sec. La réaction est assez vive. Il y a échauffement, mais la masse ne fond pas.

Le tube avec la matière est pesé de temps en temps. L'augmentation de poids dépasse notablement la quantité calculée.

Pour enlever l'acide non combiné, on fait passer dans le tube de l'air sec et froid. Au bout de cinq heures, on constate que le poids du tube reste sensiblement constant. On procède immédiatement à l'analyse :

	Calculé pour		Trouvé.
	$C^{90}H^{19}Az^{33}Cl_4$.	$C^{90}H^{19}Az^{33}Cl_5$.	
Cl.....	26.00	32.7	32.2

Le polychlorhydrate, que maintenant nous pouvons considérer comme le trichlorhydrate de fuchsine $Cl-C \equiv [C^{60}H^{4}AzH^{3}HCl]^3$, présente l'extérieur décrit par A.-W. Hofmann : substance de couleur rouge-brune, fort hygrométrique, qui se dissout dans l'eau avec la coloration de la fuchsine. Ceci semble prouver qu'il y a dissociation immédiate au contact de la moindre quantité d'eau. Cependant, on peut s'assurer que la couleur du sel est bien le rouge-brun, comme le sont les solutions de fuchsine en présence d'un excès d'acide ; il faut pour cela se borner à humecter le sel, de manière qu'il ne puisse se dissoudre. On y réussit en déposant le sel sur une assiette blanche ; et en l'humectant non avec de l'eau

mais avec l'haleine. En l'écrasant avec une baguette, on constate que la trace sur l'assiette n'est pas rouge, mais brune, couleur du sel acide.

Ce chlorhydrate est un sel très instable. Non seulement il fume à l'air à la température ambiante, perdant peu à peu son acide, mais il subit à froid une décomposition plus profonde, que l'on constate en essayant de le dissoudre dans l'eau. Ce n'est que fraîchement préparé qu'il se dissout sans résidu. Au bout de peu de jours, la solution ne se fait plus totalement, et plus le produit est vieux plus il laisse de dépôt insoluble.

Polybromhydrate de fuchsine C¹⁹. — La préparation de ce sel par voie humide est impossible. La solution de rosaniline dans l'acide bromhydrique dégage par évaporation à froid et dans le vide graduellement l'acide combiné.

On trouvera plus loin l'analyse d'un produit obtenu par évaporation. Par contre, on l'obtient aisément par voie sèche.

La rosaniline est exposée dans un tube en U à un courant de gaz bromhydrique sec et exempt de brome libre. L'eau résultant de la double décomposition se dégage pendant que la masse s'échauffe, et se condense en partie dans la branche en aval du tube. On transvase la matière rapidement dans un tube sec et on continue la saturation. L'opération est terminée par un courant d'air sec et froid, jusqu'à ce que le poids du tube soit trouvé constant.

	Calculé pour		Trouvé.
	C ¹⁹ H ¹⁰ As ² Br ² .	C ¹⁹ H ¹¹ As ² Br ² .	
Br.....	45.20	52.37	»
Produit obtenu par évaporation dans le vide à froid : Br			48.87
Produit obtenu par voie sèche			51.28
Le même quinze jours plus tard.....			50.48

Ces analyses donnent une idée de la grande altérabilité du produit. On voit que, même à l'état anhydre, il dégage à froid du BrH.

Ce produit fume à l'air, est très hygrométrique, se dissout avec la couleur de la fuchsine dans l'eau, et laisse un abondant résidu au bout de peu de jours.

Sels du violet hexaméthylé. — Les sels du violet sont les plus faciles à préparer de la série. Ils possèdent une plus grande stabilité que les sels de fuchsine.

Le chlorhydrate a été préparé par voie sèche par le procédé déjà décrit en partant de la rosaniline hexaméthylée. Il est très

hygrométrique et difficile à manipuler au contact de l'air. L'analyse donne :

		Calculé pour		Trouvé.
		$C^{10}H^{14}Az^3.(CH^3)_4Cl^2.$	$C^{10}H^{14}Az^3(CH^3)_4Cl^2.$	
Cl.....	22.16	27.46	26.47	

Bromhydrate de violet hexaméthylé. — Ce sel est le seul de la série qui ait pu être obtenu par évaporation au bain-marie. Séché à 100° dans le vide, il donne à l'analyse :

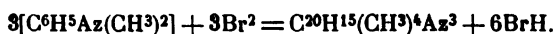
		Calculé pour		Trouvé.
		$C^{10}H^{14}Az^3(CH^3)_6Br^2.$	$C^{10}H^{14}Az^3(CH^3)_6Br^2.$	
Br.....	39.14	45.94	45.92	

Les chiffres présentent une concordance absolue avec la formule renfermant 4 atomes de brome. C'est que ce sel ne perd pas d'acide bromhydrique pendant la dessiccation, et il peut être manipulé sans s'humecter trop vite pendant la mise en marche de l'analyse.

Les bromhydrate et chlorhydrate de violet paraissent se conserver sans altération; ils se dissolvent sans résidu dans l'eau. Leur dissolution est violette. Il y a donc encore là dissociation du sel; car les dissolutions aqueuses du violet sont, on le sait, de couleur verte, en présence d'un excès d'acide.

J'ai dit dans l'introduction de ce mémoire qu'en 1877 MM. Brunner et Brandenburg avaient analysé un sel voisin du bromhydrate de violet hexaméthylé. Voici dans quelles circonstances ce produit a été obtenu.

Les auteurs ont cherché un procédé pour faire le violet Poirrier par l'action du brome sur la diméthylaniline. Le bas prix de ce métalloïde les autorisait à espérer que ce procédé pourrait devenir industriel. Ils admettent en principe que le violet est la tétraméthylrosaniline et ils représentent son mode de formation par l'équation :



La diméthylaniline employée était cristallisée et distillait à 192°. Le brome y est ajouté directement par un entonnoir à robinet plongeant dans l'amine.

Les précautions sont prises pour éviter une violente réaction, en refroidissant le vase. Il se dégage de l'acide bromhydrique. Le mélange, masse gluante et verdâtre, est chauffé à 120° en agitant. Quand une prise d'essai devient cassante à froid, on arrête.

Le produit brut de la réaction est lavé à la benzine, dissous dans l'eau acidulée par l'acide acétique et précipité au sel. Son analyse conduit à la formule $C^{20}H^{15}Az^3(CH^3)^4.4BrH$.

Le fait de la présence de 4 atomes de brome dans la molécule a beaucoup surpris les auteurs, et ne pouvant se résoudre à croire à la possibilité de l'existence de ce qu'on appelait alors un tétra-bromhydrate, ils sont revenus plus tard sur ce premier travail. En précipitant la solution alcoolique de leur bromhydrate par le nitrate d'argent, ils obtinrent par la pesée du bromure d'argent des chiffres correspondant à un tribromhydrate. Leur conclusion fut que le 4^e atome de brome se trouvait engagé dans le radical de la rosaniline, et ils donnèrent à leur matière colorante la formule $C^{20}H^{14}Br(CH^3)^4.Az^3.3HBr(1)$.

Par cette nouvelle interprétation, les auteurs se sont rapprochés de celle que je défends dans le présent travail. Mais la constitution de la rosaniline n'était pas connue alors, de sorte que leur travail n'a guère eu d'influence sur le développement de nos connaissances sur la constitution des fuchsines et matières colorantes analogues.

Sels du vert malachite. — Pour préparer les deux sels du vert malachite, on est parti du triphénylcarbinol diamidé, tétraméthylé.

Le polychlorhydrate ne peut être obtenu dans un courant de gaz chlorhydrique sec. La réaction est si vive, qu'il y a fusion. On a opéré alors de la manière suivante, que l'on peut considérer comme une méthode générale s'appliquant à tous les sels de cette nature.

De l'acide sulfurique concentré est saturé de gaz chlorhydrique sec; la matière à salifier est placée dans un vase plat sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique préparé comme il vient d'être dit. La saturation, au lieu de se faire en quelques heures, n'est complète qu'au bout de quelques jours. La matière reste pulvérulente. L'augmentation de poids, dans ce milieu, dépasse de beaucoup la quantité nécessaire. Mais en plaçant la substance à froid dans le vide sec pendant plusieurs jours, l'eau provenant de la double décomposition et l'excès d'acide se dégagent. Le poids de la matière devient constant. L'analyse a donné :

	Calculé pour		Trouvé.
	$C^{20}H^{14}Az^3Cl^4$.	$C^{20}H^{17}Az^3Cl^3$.	
Cl.....	17.70	21.34	23.44

La quantité de chlore trouvée est un peu au-dessous de celle

(1) *D. ch. G.*, t. 44, p. 697.

qui correspond à trois atomes; la cause en est à la difficulté de dessécher ce sel, qui se liquéfie immédiatement au contact de l'air. L'eau venant de la double décomposition entre l'hydracide et le carbinol n'a pas été extraite totalement après un séjour prolongé dans le vide, ainsi qu'on peut le voir par les chiffres suivants :

Poids du carbinol exposé au-dessus de l'acide sulfurique saturé	gr
de gaz ClH	0,45
Au bout de quatre jours le poids de la matière est de.....	0,61
Mis dans le vide à froid, sur de l'acide sulfurique :	
Poids au bout de deux jours.....	0,58
Poids au bout de quatre jours.....	0,58
Théorie.....	0,57

On voit que la matière, après avoir perdu pendant les deux premiers jours 0^{re},020, ne perd plus pendant deux autres que 0^{re},00 et qu'elle retient un poids de 0^{re},010 d'eau. Ces chiffres donnent une idée de la puissance avec laquelle l'eau est retenue par ces sels.

En tenant compte de cette proportion d'eau retenue par le produit et en ramenant, par le calcul, la quantité de chlore trouvée par l'analyse, au produit sec, on trouve un chiffre plus rapproché de la théorie :

	Théorie.	Expérience.
Chlore.....	24.34	23.85

La substance est une poudre noire, sans aucun reflet métallique; elle tombe rapidement en déliquescence au contact de l'air du laboratoire. Sa dissolution dans l'eau est verte, tandis que la masse simplement humide est de couleur brune.

Polybromhydrate du vert malachite. — Ce sel ne présente nullement la stabilité du dérivé correspondant triamidé. Tandis que la solution aqueuse de ce dernier a pu être évaporée à sec sur bain-marie, le bromhydrate du vert malachite s'est décomposé. Mais il a pu être obtenu pur par évaporation dans le vide à froid. Son poids est devenu constant au bout d'un mois.

Analyse.

	Calculé pour		Trouvé.
	C ³³ H ³⁶ Az ³ Br ³ .	C ³³ H ³⁷ Az ³ Br ³ .	
Br.....	32.60	42.03	"
Sel obtenu par évaporation au bain-marie			38.18
— — dans le vide à froid			42.77

Ce bromhydrate se présente sous forme d'écaillés amorphes brillantes (étant obtenues par évaporation de la solution aqueuse) de couleur grenat. Une fois desséché, il ne se dissout plus qu'avec la coloration verte, tandis que la dissolution avant l'évaporation était jaune-brun.

Benzhydrol diamidé tétraméthylé $[C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2 = C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$.

— Ce corps, à l'état cristallisé et pur, est soumis à l'action du gaz chlorhydrique mêlé d'air, sous une cloche, suivant la méthode générale. Le produit augmente de poids et en sept jours, le maximum est atteint.

On observe qu'au début le produit se colore en bleu ; ensuite il devient vert, puis blanc. Il se présente sous forme de masse vitreuse extrêmement hygroscopique.

La matière est alors exposée dans le vide sur de l'acide sulfurique, pour la sécher ; car la première molécule de ClH , qui réagit sur l'hydrol, produit par double décomposition une molécule d'eau.

Après trois jours d'exposition dans le vide, la matière ne varie plus sensiblement de poids (1 milligramme en vingt-quatre heures).

L'analyse donne alors les résultats suivants :

Cl..... 29.45 %

La formule $2[ClH.C^6H^4.Az(CH^3)^2] = C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ Cl \end{smallmatrix}$ demande.... 29.35

Ce sel acide se dissout dans l'eau sans résidu avec une riche coloration bleue.

Les dérivés amidés du diphenylcarbinol rentrent donc dans le cas général, forment deux séries de combinaisons avec les acides, dont la plus saturée résulte de l'action de 3 molécules d'acide, alors qu'il n'y a que deux atomes d'azote dans la molécule.

En résumé, des sept sels qui ont été analysés, cinq se rapportent à des éthers-amines méthylées, deux à des éthers-amines primaires. L'un des cinq peut être obtenu par évaporation de sa dissolution au bain-marie. Pour tous les autres, il faut des précautions particulières. Les sels des éthers-amines méthylées restent solubles dans l'eau et ne paraissent pas s'altérer avec le temps. Ceux des sels analysés, qui sont des éthers-amines primaires, sont moins stables que ceux des dérivés méthylés. En peu de jours ils deviennent partiellement insolubles dans l'eau par suite d'une décomposition plus profonde.

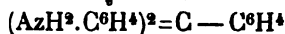
Les analyses ont été faites avec beaucoup de soin par M. Haas, l'un de mes préparateurs, et c'est avec plaisir que je saisis l'occa-

sion qui m'est offerte, pour le remercier du concours précieux qu'il m'a prêté dans l'exécution de ce travail.

Conclusions. — Les chiffres obtenus par l'analyse ne laissent aucun doute sur les conclusions à tirer. Tous ces sept sels de matières colorantes, qui comprennent les types les plus caractéristiques de cette classe de corps, renferment un atome de chlore ou de brome de plus qu'il n'y a d'atomes d'azote. L'instabilité des sels explique pourquoi A. W. Hofmann n'a pas trouvé assez de chlore pour arriver lui-même à cette conclusion.

Ce fait étant établi, il convient d'en examiner les conséquences.

1° Le trichlorhydrate de rosaniline n'existant pas, toutes les interprétations basées sur ce fait erroné sont à abandonner, tels sont : (a), la triamine hypothétique de A. W. Hofmann, formant avec l'eau un hydrate, avec les acides trois séries de sels ; (b), l'existence de la rosaniline anhydre de MM. E. et O. Fischer,



avec sa double soudure



; (c), enfin la

double soudure elle-même, qui n'existant pas, ne peut être cause de la coloration, et il faut renoncer à l'hypothèse du chromophore $\equiv \text{C} - \text{AzH}$.

2° La rosaniline formant un sel acide à quatre atomes de chlore, ce dernier est



correspondant à la fuchsine, qui devient



formule dans laquelle le Cl remplit les mêmes fonctions que OH dans la rosaniline



3° En discutant la formule de la rosaniline et la comparant à celle de la fuchsine, on voit qu'elle cumule dans sa molécule deux fonctions : la fonction alcool et la fonction triamine.

L'expérience prouve, qu'en présence des acides, la fonction alcool est la première qui entre en jeu. « Les prédilections de la rosaniline sont mono-acides », a dit A. W. Hofmann. Mais ce ne sont plus des sels d'une amine, mais bien les éthers d'un carbinol.

Les fonctions de l'alcool sont modifiées par la présence des groupes AzH^3 , lesquels augmentent le caractère basique de la molécule, au point de rapprocher ses propriétés de celles des bases alcalines.

La rosaniline déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, et la fuchsine peut être obtenue par l'action du triphénylcarbinol triamidé sur les dissolutions bouillantes des sels ammoniacaux.

Ces éthers amidés se font et se défont à la manière des sels minéraux. Leurs propriétés chimiques sont pleinement d'accord avec leur constitution.

Les affinités de l'alcool étant satisfaites par l'action d'une molécule d'acide, c'est la fonction amine qui entre en jeu, et il y a ici parfait parallélisme entre la leucaniline et la fuchsine ; l'une et l'autre sont des triamines et fixent trois molécules d'acide



Leucaniline.



Fuchsine.

et la stabilité des sels est bien en rapport avec la nature de la triamine.

Tandis que les sels de leucaniline sont stables, ceux de la fuchsine ne le sont pas ; la présence de l'élément électronégatif, chlore ou brome dans la molécule rend bien compte de la basicité moindre des sels de fuchsine : elle est bien comparable à celle des amines chlorées ou nitrées, dont les sels sont décomposés par l'eau.

Les résultats d'ensemble de ce travail sont de deux sortes.

Au point de vue pratique, l'indication d'une méthode qui permet de déterminer la limite de saturation d'amines complexes dans le cas où l'eau décompose les sels.

Il constate en effet, que tout au moins dans les cas qui ont été examinés ici, les amines absorbent les gaz hydracides secs, et que l'on obtient des corps de combinaison définie en exposant les sels ainsi obtenus à froid dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Au point de vue théorique, la preuve que les matières colorantes du groupe de la rosaniline sont à la fois amines et éthers, constatation qui a pour conséquence d'écarter, je l'espère définitivement, les hypothèses et les équations compliquées que l'on rencontre à chaque pas, quand on étudie, dans la littérature chimique, l'histoire des matières colorantes du groupe de la fuchsine.

N° 25. — Sur l'identité de l'hydrocarbure C^7H^{14} dérivé de la perséite ou de la résine avec l'heptanaphtène (méthylcyclohexane); par M. L. MAQUENNE.

J'ai déjà eu occasion, à plusieurs reprises, de rapprocher les hydrocarbures qui se forment dans la réduction iodhydrique de la perséite des corps à chaîne fermée de la série des cyclohexanes;

soc. CHIM., 3^e SÉR., T. IX, 1893. — Mémoires.

9

j'ai fait voir notamment que le carbure C^7H^{12} de la perséite est identique à l'*heptène* (*méthylcyclohexène* 1) de M. Renard (1), et que ce dernier, sous l'action de l'acide sulfurique, se transforme normalement en un autre corps C^7H^{14} qui présente tous les caractères du produit d'hydrogénation ultime du toluène et qui, par conséquent, doit être envisagé comme le méthylcyclohexane $C^6H^{11}-CH^3$ (2).

J'ai fait remarquer, d'autre part, que les différents hydrocarbures saturés, qui dérivent par hydrogénation du benzène ou de ses homologues, possèdent quelques caractères communs, et notamment se laissent attaquer par le brome, en présence du chlorure d'aluminium, avec production d'une masse polymérisée, d'apparence résineuse, qui se dissout en vert dans l'alcool.

M. Markownikoff a reconnu, ainsi que d'ailleurs je l'avais observé moi-même sur un échantillon de pétrole russe passant vers 120° , que cette réaction est applicable aux naphènes (cyclohexanes substitués) et que si l'on remplace le chlorure d'aluminium par le bromure correspondant, ces derniers se changent en carbures aromatiques vrais, bromés au maximum dans le noyau et faciles à isoler par cristallisation (3).

Mes conclusions tendant à faire admettre l'identité de l'hydrocarbure C^7H^{14} dérivé de la perséite avec l'heptanaphène du pétrole, il était intéressant de soumettre ces deux produits à une comparaison directe, portant à la fois sur leurs propriétés physiques et chimiques.

M. Markownikoff ayant eu la bonté de me faire parvenir un échantillon d'heptanaphène authentique, il m'a été facile d'effectuer cette comparaison et de vérifier ainsi toutes nos hypothèses antérieures.

L'heptanaphène donne avec le brome et le chlorure d'aluminium, puis l'alcool, la même coloration vert-bleuâtre intense que le carbure C^7H^{14} de la perséite ou de l'essence de résine; d'un autre côté celui-ci, soumis à la réaction du bromure d'aluminium, a donné des cristaux incolores en aiguilles fusibles à 285° , et par conséquent identiques au pentabromure de toluène, obtenu déjà par M. Markownikoff en partant de l'heptanaphène.

Les constantes physiques de l'heptanaphène ont été déterminées de la même manière et avec les mêmes instruments que celles

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6^e série, t. 19, p. 26.

(2) *Ibid.*, t. 28, p. 278.

(3) *Comptes rendus*, t. 115, p. 440.

du méthylcyclohexane; le tableau suivant résume toutes les mesures qu'il nous a été possible de faire avec les deux produits.

	Heptanaphtène.	Carbure de la résine.
Ébullition.....	98-99° (Mark.)	94-96°
Densité à 0° (eau à 0°).....	0,778 (Mark.)	0,772
Dilatation de 0° à 16°.....	0,001142	0,001176
Tension superficielle à 15°.....	2,35	2,35
Indices de réfraction	Ha.....	1,4056
	Na.....	1,4083
	Na.....	1,4103
	TL.....	1,4103
	Ina.....	1,4126
	Inβ.....	1,4179
	Inγ.....	1,4238
	λ = ∞.....	1,4221
		1,3938
		1,3994

L'accord est partout aussi satisfaisant qu'on pouvait l'espérer; la dispersion même est sensiblement égale chez les deux produits, et la valeur de leurs indices concorde exactement avec la formule C^7H^{14} sans double liaison. Dans le cas de l'heptanaphtène on en déduit pour la réfraction moléculaire, calculée par la formule de Lorenz, pour Ha et une longueur d'onde infinie, 31.92 et 31.12: les nombres calculés sont 31.92 et 31.29.

En résumé, nous pouvons conclure de ces recherches qu'il y a identité absolue entre l'hydrocarbure saturé en C^7 de la perséite, celui de l'essence de résine, celui qu'a obtenu M. Markownikoff en saponifiant l'iodeure de l'alcool correspondant à la subérone (1), l'heptanaphtène et enfin l'hexahydrure de toluène de Wreden.

Tous ces corps représentent le méthylcyclohexane qui, comme on le sait, n'admet pas d'isomères: l'ancien *heptine*, enfin, est bien comme je l'avais précédemment admis, un méthylcyclohexène, dont la double liaison touche vraisemblablement au carbone substitué.

Qu'il me soit permis en terminant, d'adresser à M. Markownikoff mes plus sincères remerciements pour le gracieux envoi qui m'a permis de résoudre, je crois, définitivement, une question qui, dans l'histoire des hydrocarbures cycliques, me paraît présenter une réelle importance.

N° 26. — Sur les formamides de l'alizarine; par MM. PRUD'HOMME et C. RABAUT.

Les deux amidoalazarines se transforment, sous l'action de l'acide formique, en formamides.

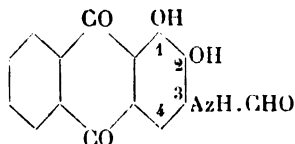
(1) *Comptes rendus*, t. 110, p. 466 et t. 115, p. 462.

β -Amidoalizarine. — On chauffe au réfrigérant ascendant 1 partie de β -amidoalizarine desséchée et réduite en poudre très fine, avec 10 parties d'acide formique à 20° B. (teneur 70 0/0), pendant 7 à 8 heures. Le produit de la réaction est lavé à l'eau distillée.

La potasse et la soude le dissolvent en violet très bleu, l'ammoniaque en violet rouge : les solutions ne déposent pas à la longue de laque, comme celles de la β -amidoalizarine, qui sont bleues ou d'un violet sale, suivant qu'on opère avec la soude ou l'ammoniaque. Le produit en pâte desséché est jaune, tandis que la β -amidoalizarine est rouge-brique. Traité par l'acide sulfurique concentré vers 150°, il redonne la β -amidoalizarine, avec dégagement d'oxyde de carbone.

Les alcalis caustiques réalisent la même transformation, en même temps qu'il se fait du formiate.

Le corps obtenu est donc bien la *dioxyanthraquinoneformamide* (3.2.1).



Chauffé au bain-marie avec un mélange de glycérine et d'acide sulfurique (1 p. de formamide, 5 p. de glycérine, 10 p. d'acide sulfurique à 66°) pendant 5 à 6 heures, il se transforme facilement en bleu d'alizarine. Le produit de la réaction est versé dans l'eau distillée, filtré et lavé : on sépare le bleu d'alizarine d'une certaine quantité de β -amidoalizarine régénérée, au moyen du bisulfite de sodium concentré, qui forme avec lui une combinaison soluble. La dioxyanthraquinoneformamide est peu soluble dans l'eau. A l'ébullition, elle ne sature pas à fond les mordants dans l'eau distillée. Avec l'alumine, elle donne un orange, avec le chrome et le fer des bruns. Comme chromophore, le groupe AzH.CHO se rapproche donc de AzO². L'addition d'acétate de chaux au bain de teinture modifie considérablement les nuances. L'alumine se teint en rouge brunâtre, le chrome en brun, le fer en noir et violet. La β -amidoalizarine donne des bruns avec l'alumine et le chrome, du noir et du gris avec le fer.

α -Amidoalizarine. — Nous avons opéré sur un produit cristallisé, pour obtenir la *dioxyanthraquinoneformamide* (4.2.1).

La couleur de ses solutions alcalines diffère peu de celles que donne l' α -amidoalizarine : elles sont rouges, mais d'un ton un peu plus violacé.

Desséché, le corps est d'un brun jaunâtre. L'acide sulfurique concentré le transforme facilement en α -amidoalizarine, qui, par une action plus profonde, se change en purpurine.

Avec la glycérine et l'acide sulfurique, en 5 à 6 heures à la température du bain-marie, ou très rapidement à 120°, il y a formation du bleu d'alizarine correspondant, soluble dans le bisulfite de sodium.

À l'encontre de l' α -amidoalizarine, la formamide est peu soluble dans l'eau. La teinture en eau distillée ou en présence d'acétate de calcium, donne des résultats presque identiques. Les nuances des mordants se rapprochent de celles de l'alizarine : l'alumine donne un rouge, au lieu de la nuance cramoisie que fournit l' α -amidoalizarine. Les deux dioxyanthraquinoneformamides, avec l'acétate de calcium, teignent les mordants en nuances peu différentes.

(Laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France).

N° 27. — Sur un four électrique; par M. SALADIN.

J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique un appareil qui permet de réaliser certaines expériences à haute température et sous des pressions élevées, ces deux éléments pouvant être aisément mesurés pendant les expériences mêmes, appareil que j'ai commencé à expérimenter au printemps 1890.

Le principe de l'appareil est en résumé le même que celui du galvano-cautère. Une spirale de platine rendue incandescente par un courant électrique, continu ou alternatif, est enfermée dans une enceinte réfractaire contenue elle-même dans une enceinte étanche en acier fondu.

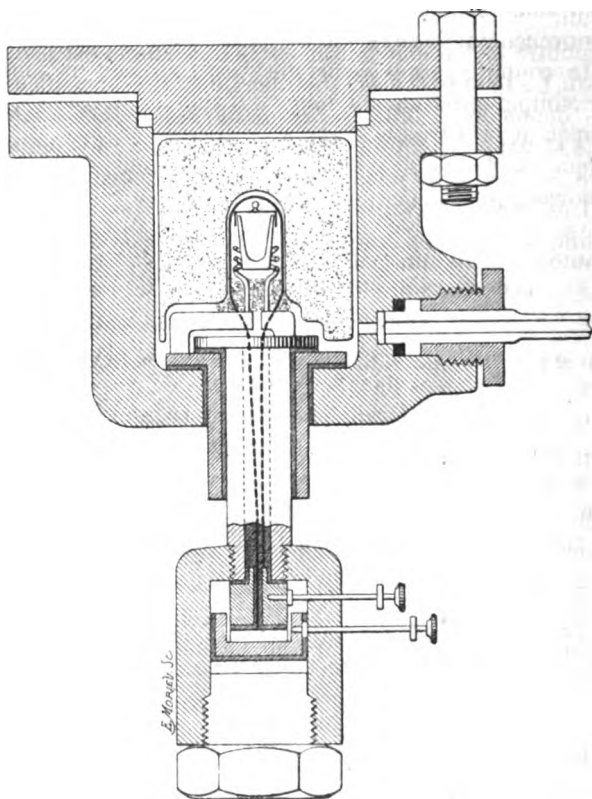
Il est aisé de se rendre compte que la température du laboratoire ménagé au centre de la chemise réfractaire peut être accrue jusqu'à des limites très élevées. Elle augmentera en effet indéfiniment tant que la quantité de chaleur, apportée par le galvano-cautère dans l'enceinte, sera supérieure à la quantité qui traverse les parois de la chemise réfractaire. Elle n'aura pour limite que la résistance à la fusion des matériaux de la chemise réfractaire ou de la pièce incandescente du galvano-cautère.

Un petit creuset de platine, de charbon ou de porcelaine, etc., peut être placé dans le laboratoire pour recevoir les substances expérimentées.

Une tuyauterie amène dans l'intérieur de l'enveloppe en acier

fondue le fluide sous pression, au sein duquel on désire expérimenter, eau, hydrocarbures, etc., ou gaz divers et il est aisé de mesurer à chaque instant la pression par un manomètre branché sur cette tuyauterie.

La mesure des températures obtenues dans l'enceinte a été



ménagée par l'introduction dans le laboratoire d'un couple thermo-électrique Le Chatelier (platine et platine rhodié) dont les deux fils, convenablement isolés à l'amiant, sont supportés par des pièces isolées traversant les parois de l'enveloppe d'acier.

L'appareil que j'ai l'honneur de vous présenter a été construit pour pouvoir faire des expériences jusqu'à une pression de mille atmosphères et une température devant atteindre 15 à 1800 degrés. La principale difficulté que j'ai eu à surmonter réside dans l'étanchéité des joints, isolés électriquement, des pièces destinées tant

à conduire le courant à la spirale de platine incandescente, qu'à conduire le courant du couple thermo-électrique.

La disposition de fermeture autoclave, avec interposition de papier enduit de gutta-percha ou de glu marine, est celle qui m'a donné les meilleurs résultats. Elle consiste à employer en principe des pièces formant pour ainsi dire soupape, appuyées sur une rondelle épaisse de papier imprégné. La fermeture est ainsi d'autant plus rigoureuse que la pression est plus élevée.

Pour le couple thermo-électrique j'ai pu réaliser un joint suffisant par simple pression au moyen d'une vis en bronze, car les pièces du joint sont très petites.

L'isolement électrique obtenu par ces moyens est très bon. Il dépasse cent mille ohms sous une pression de 800 atmosphères dans l'eau. Or il convient de n'employer que des courants d'une grande intensité produits par une force électromotrice faible; on a ainsi une spirale de platine de gros diamètre, très solide.

Les règles ordinairement admises pour l'intensité des courants que l'on peut faire circuler dans une spirale de platine sont naturellement fort changées dans les conditions de ces expériences.

On arrive en effet très rapidement à un régime de température et pression dépassant le point critique du liquide employé et, dans un milieu de densité aussi considérable, la transmission de la chaleur se fait très rapidement. On arrive donc à employer des densités de courant très supérieures à celles que pourrait supporter un fil de platine ou un filament de charbon dans les conditions ordinaires.

Je ne puis communiquer aujourd'hui à la Société les résultats encore incomplets des expériences que j'ai tentées depuis trois ans avec cet appareil. J'ai recherché, en particulier, depuis 1890, à étudier, en reprenant les expériences de M. Hannay décrites par M. Boutan, les phénomènes accompagnant la dissolution et la séparation du carbone sous pression et à température élevée dans des métaux fondus. Je n'ai pu disposer jusqu'à présent que du courant d'une forte pile au bichromate, insuffisante pour obtenir une température assez élevée et les résultats obtenus relativement au carbone se résument dans la présence d'écailles très dures de charbon rayant peu nettement le corindon et obtenues par la décomposition de la paraffine au contact du platine incandescent sous une pression de 600 kilogrammes.

L'expérience avait d'ailleurs été faite en 1889, je crois, par Parsons (*Comptes rendus de la Société royale de Londres*) au moyen d'un bâton de charbon rendu incandescent par le courant

électrique dans une enceinte remplie d'un hydrocarbure sous pression.

Parsons avait, paraît-il, obtenu une matière pouvant rayer nettement le diamant.

La belle expérience que M. Moissan a publiée récemment relativement à la production du diamant, m'a encouragé, Messieurs, à vous présenter mon appareil, dans l'espoir que, même en l'absence de résultats précis que le peu de temps et de ressources dont j'ai disposé pour ces expériences m'ont empêché d'obtenir encore, la réalisation même de ce dispositif expérimental pourra vous intéresser. Il est aisé de voir, en effet, qu'il permettrait de fondre un métal sous pression et de le laisser refroidir sous pression aussi lentement que l'on veut, en réglant convenablement le courant électrique et de réaliser ainsi des conditions très favorables à la cristallisation du carbone.

Je vous signalerai en terminant un phénomène intéressant que l'on peut aisément reproduire avec cet appareil.

Si on laisse baisser très lentement la pression (en ouvrant très faiblement le robinet à pointeau de la pompe de compression), après avoir fortement chauffé le laboratoire, il se produit lorsque l'appareil a été garni d'eau, une série de sauts brusques de pression, donnant des écarts de 50 à 100 atmosphères au manomètre. J'ai notamment observé ce fait avec une garniture intérieure d'amiante comprimée. L'allure de l'aiguille du manomètre Bourdon fait penser immédiatement à celle d'un sismographe influencé par un tremblement de terre. Il est probable que les condensations et volatilisations successives produites par la détente partielle et l'arrivée irrégulière de liquide au contact des parois fortement chauffées, surtout au voisinage du point critique, occasionnent ces soubresauts. Ils reproduiraient alors, à une faible échelle, les phénomènes de vaporisation brusque des eaux souterraines auxquels on attribue souvent les tremblements de terre.

Il était, je crois, intéressant de vous signaler ce phénomène physique que j'ai été amené à observer au cours de recherches dirigées sur la reproduction de minéraux, et en cherchant à me rapprocher des procédés naturels auxquels bien des géologues attribuent la formation des minéraux et des roches éruptives.

N° 28. — Note sur la préparation du pyruvate d'amylo ;
par M. L. SIMON.

En vue de recherches ultérieures, j'ai préparé le pyruvate d'amylo

$(\text{CH}_3\text{-CO-CO}^2\text{C}^3\text{H}^{11})$ qui n'avait pas encore été signalé. J'opère de la façon suivante :

Le mélange en quantités théoriques d'acide pyruvique pur anhydre (point de fusion $10^\circ,8$) et d'alcool amylique est maintenu pendant quelques heures à l'ébullition, au réfrigérant ascendant sous pression réduite. On remplace ensuite le réfrigérant ascendant par un appareil Le Bel à trois boules, suivi d'un réfrigérant descendant et on distille *assez lentement*, au bain-marie sous une pression de 10 à 15 millimètres. Il passe d'abord une petite quantité d'eau, celle qui correspond à la limite d'éthérification habituelle, puis l'éther amylique passe régulièrement jusqu'à ce qu'il ne reste pour ainsi dire rien dans le ballon qui renfermait le mélange. Le rendement est théorique.

On n'a pas pu deceler, tant dans les produits de la distillation que dans le léger résidu qu'elle abandonne, la présence de plus de 2 grammes d'acide; ce qui correspond, dans les conditions de l'expérience, à 1 0/0 d'acide non éthérifié. Le rendement en éther est donc égal à 99 0/0 du rendement théorique.

Ce résultat assez inattendu s'explique aisément :

Dans la première partie de l'expérience, l'éthérification s'effectue jusqu'à atteindre la limite créée par l'eau qu'elle produit.

Dans la seconde on se débarrasse de cette eau par la distillation; l'acide et l'alcool se retrouvent alors en présence dans de bonnes conditions pour s'éthérifier plus complètement et ils le font d'une manière continue et intégrale, la petite quantité d'eau produite à chaque instant s'éliminant avec l'éther formé et s'y dissolvant ensuite.

Cette méthode donne un rendement théorique et n'introduit à côté de l'éther cherché aucun produit accessoire autre qu'un peu d'humidité.

Il paraît légitime de penser que cette méthode pourrait s'appliquer dans tous les cas où l'acide, l'alcool et l'éther résultant seraient moins volatils que l'eau.

Nous examinerons ultérieurement si elle est réellement susceptible de quelque généralité.

N° 29. — Note sur une réaction des sels cuivriques ;
par **M. E. LENOBLE** (de Lille).

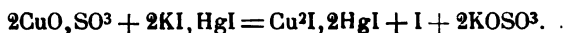
Quand on verse dans une solution d'un sel cuivrique une solution d'iodure double de mercure et de potassium, on obtient un très joli précipité rouge vif, tandis qu'une certaine quantité d'iode est mise en liberté et colore la liqueur en brun. La couleur du pré-

cipité peut être tout d'abord masquée par l'iode, mais si on jette sur filtre et si on lave avec un excès d'eau, on peut obtenir, après dessiccation, une poudre présentant un bel éclat.

On sait que les sels cuivriques fournissent, par l'action de l'iodure de potassium, un précipité blanc d'iodure cuivreux et une mise en liberté d'iode. On pourrait donc supposer que notre précipité est un mélange d'iodure cuivreux blanc et d'iodure mercurique rouge; il n'en est rien, car par des lavages répétés à l'aide d'une solution concentrée d'iodure de potassium, nous n'avons pu lui faire perdre sa coloration rouge.

Il y a donc bien combinaison de l'iodure cuivreux avec l'iodure mercurique, très probablement d'après l'équation suivante :

Supposons que nous opérions avec le sulfate cuivrique



La quantité de cuivre contenue dans $\text{Cu}_2\text{I}, 2\text{HgI}$ est théoriquement égale à 9,85 0/0.

Dans un de nos dosages, nous avons trouvé pour le cuivre 9,96 0/0.

Mais la composition du précipité ne paraît pas être constante. Elle semble varier avec la concentration des réactifs employés et très probablement aussi avec la composition de l'iodomercurate de potassium.

Cette réaction se manifeste encore dans les solutions contenant 1/1000^e de cuivre.

N° 30. — Sur la production de l'acide hexabépique (mucique) par l'oxydation de la gomme arabique; par M. E. MAUMENÉ.

On sait combien cette production est variable; cela tient à deux causes :

1° Le peu d'importance attachée généralement à la proportion relative d'acide azotique employé pour oxyder la gomme et, en outre, au degré de concentration de cet acide;

2° A l'état de la gomme comme je vais l'expliquer.

Sur le premier point, on peut remarquer :

Scheèle avec 100 de gomme n'obtient pas plus de.....	12.1	d'acide
Laugier — —	19.3	—
Hagen — —	35.9	—

Ce chimiste, après de nombreux tâtonnements, employait un acide azotique étendu $\text{AzO}^3(\text{HO})$ qu'il regardait comme *le plus favorable*.

Un quatrième chimiste, dont il est inutile de citer le nom, faisait agir un grand excès d'acide et s'étonnait d'obtenir uniquement l'acide monaédrique (oxalique).

Schéele employait 4 $\frac{1}{2}$ d'acide $AzO^5(HO)^6$ de..... D = 1,36

Langier employait 8 d'acide $AzO^5(HO)^6$ de..... D = 1,36

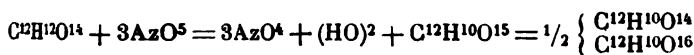
Hagen employait 5 d'acide $AzO^5(HO)^{16}$ de..... D = 1,21

Inutile d'insister.

Théoriquement (je parle de la Théorie générale), on peut avec la gomme dans son état le plus convenable, obtenir jusqu'à 80 0/0 (exactement 80,36).

En effet, l'acide hexénique (gummique) $C^{10}H^{12}O^{14} = 196$ donne :

$$(M) \quad n = \frac{196}{54} \qquad \begin{array}{r} 20 \times 3 = 60 \\ 34 \times 4 = 136 \\ \hline 54 \qquad 196 \end{array}$$



En somme :

$$\begin{array}{rcccl} 2C^{12}H^{12}O^{14} & \text{donnent} & \frac{3}{2}C^{12}H^{10}O^{16} & + & \frac{1}{2}C^{12}H^{10}O^{14} & + & (HO)^2 \\ 392 & & 315 & & 97 & & 36 \\ & & \hline & & 448 & & & & \\ & & \frac{315}{392} & = & 80,36 & & \end{array}$$

Avec le sucre de lait, le rendement est un peu moindre : 78 0/0 (exactement 77,78). On s'en assure aisément par un calcul tout semblable.

Mais pour obtenir ce maximum il faut, outre la gomme dans l'état nécessaire, d'abord ne pas employer plus de 7 AzO^5 et, en second lieu, la quantité d'eau nécessaire pour laisser dégager AzO^4 en totalité ou mieux pour produire l'excès d'acide azotique assez étendu et incapable d'oxyder les deux acides produits.

Schéele employait, avec le sucre de lait, 4,5 parties d'acide azotique de D = 1.360. A cette densité, l'acide est exactement formé de moitié AzO^5 et moitié HO ou 54 d' AzO^5 et 54 d'HO = 6HO rigoureusement.

Pour une partie de l'hexélose (lactose) = 180, Schéele employait donc $4,5 \times 180 = 810$ grammes d'acide étendu contenant moitié ou 405 grammes d' AzO^5 .

$$\frac{405}{54} = 7.50 \text{ c'est-à-dire } 2.5 \text{ l'acide nécessaire.}$$

Aussi le rendement était-il à peine moitié du théorique.

Laugier faisait usage du même acide que Schéele; mais il en doublait presque la dose, 8 parties. Aussi n'obtenait-il pas plus de 19.3.

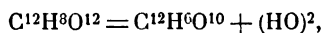
Hagen revenait à la proportion de Schéele presque, mettait un peu plus d'eau et obtenait plus de rendement.

Dans ces dernières années, on a reconnu la possibilité de modifier l'acide hexabénique $C^{12}H^{10}O^{14}$.

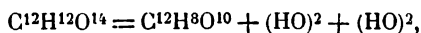
Gélis a trouvé que cet acide chauffé à 150° perd 2 HO et laisse, par conséquent, l'anhydride $C^{12}H^8O^{12}$.

Fremy a produit la même déshydratation par l'acide sulfurique. Cette déshydratation peut être plus avancée.

Vers 165° - 168° ou par une plus longue action de l'acide sulfurique à froid, on obtient :



pyrolyse presque identique à celle de l'hexélose et surtout de l'acide hexénique



parce que $C^{12}H^8 = 80$ et $O^{10} = 80$.

La gomme dite arabique et ses nombreuses variétés sont formées d'un mélange de gomme α et de gomme γ . Je crois pouvoir envisager ces deux espèces d'après les variations du pouvoir rotatoire. On peut dire sans exagération : dans un sac de gomme, il ne se trouve pas deux morceaux doués du même pouvoir rotatoire (1).

De plus, ces deux espèces soumises à la température de 165° - 168° ou à l'action prolongée de l'acide sulfurique, éprouvent une condensation moléculaire (Gélis, Fremy) et deviennent plus aptes à produire l'acide hexabénique (mucique).

Si l'on traite par la même quantité du même acide azotique un même poids de gomme, on trouve, par exemple :

Gomme préparée en faisant dissoudre dans l'eau des morceaux de gomme naturelle tous lévogyres, pour former un mélange bien homogène de pouvoir — $34^{\circ},6$ à $+15^{\circ}$ — mélange évaporé à siccité dans le vide; peu coloré.

Ce mélange traité par l'acide azotique dans la proportion de

(1) MAUMENÉ, *Comptes rendus*, t. 38, mars 1853 et *Mémoires de l'Académie de Reims*.

3 AzO³ pour 1 de gomme; l'acide à 18 HO (obtenu en ajoutant à l'acide (HO)⁶ de D = 1,36, son poids d'eau) :

I.....	52,4	d'acide lavé à 3 petites eaux et séché
II.....	53,1	— —
III.....	51,9	— —

La même gomme (le même mélange) exposé trois jours à la température de 165° :

IV.....	64,1	d'acide
V.....	65,3	—
VI.....	64,9	—
VII.....	69,2	—

La même traitée par l'acide sulfurique :

VIII.....	66,7	d'acide
-----------	------	---------

Aujourd'hui je ne m'arrêterai ni sur les produits formés simultanément, ni sur les variations de pouvoir rotatoire, etc., mais j'espère donner très prochainement les résultats de ces déterminations.

Il me paraît utile d'insister sur une conséquence pratique intéressante, sur la présence dans les vins d'une quantité assez grande de gomme non condensée mêlée à la gomme condensée donnant, seule, de l'acide hexabépique (mucique).

Le résidu sec à 100° d'un grand nombre de vins contient de la gomme dans l'état de condensation nécessaire à la production d'acide hexabépique (mucique). Si l'on expose ce résidu pendant quelques heures à 160°, il devient noir, boursoufflé. Si on le traite par l'acide azotique, on obtient d'un même poids, mesuré à 100, puis traité par un même poids du même acide azotique, une quantité plus grande d'acide hexabépique.

Résidu sec à 100°.

20 grammes donnent.....	3,24	d'acide hexabépique
20 — — ..	3,06	—

Le même porté à 165° pendant six heures.

IX. 16,3 pour 20 (à 100°).....	4,11
X. 16,3 — ..	5,02
XI. 16,3 — ..	3,96

Le résidu à 100° traité par l'acide sulfurique ne donne pas des résultats plus nets. Cependant la quantité d'acide hexabépique

produit, en isolant la matière condensée peut être plus grande : j'ai obtenu de 20 grammes résidu sec à 100° jusqu'à 10^{gr},37 de substance insoluble qui ont donné 6^{gr},22 d'acide.

La série d'opérations est longue. Croyant avoir suffisamment prouvé l'existence de la variété γ , je n'ai pas jugé nécessaire de multiplier les expériences.

Les vins ne sont vraisemblablement pas les seuls liquides végétaux où l'on puisse trouver les deux variétés de gomme ; les études futures le prouveront aisément.

La connaissance des nombreuses substances dont le résidu des vins est composé devient ainsi un peu plus complète.

On trouve aussi dans les observations qu'on vient de lire une explication de plus de la difficulté d'obtenir un poids *invariable* du résidu des vins à 100°.

N° 34. — Sur le gayacol ; par MM. A. BÉHAL et E. CHOAY.

Le gayacol a pris, dans ces derniers temps, une importance assez grande au point de vue thérapeutique, aussi les travaux concernant ce composé défini se sont-ils multipliés.

Malgré cela la lumière n'est pas faite. On attribue à ce produit des points d'ébullition et des densités variables. Le gayacol est décrit à l'heure actuelle comme un composé liquide bouillant tantôt à 207°, tantôt à 205°, tantôt enfin à 200°. C'est à cette dernière température qu'on semble s'être rallié. La densité pour les uns est de 1,046 ; mais il est constant que c'est là une erreur, le chiffre 1,1171 à 13°, dû à M. Hlasiwetz (*Liebigs Ann.*, t. 106, p. 362), semble avoir prévalu.

Du peu de fixité de ces données il est résulté que les gayacols du commerce sont des produits essentiellement variables. Les uns bouillent de 200 à 205°, les autres de 205 à 215°, d'autres encore ont des points d'ébullition compris entre des limites plus larges.

Inutile d'ajouter qu'aucun de ces produits n'est pur : nos analyses prouvent, en effet, qu'ils ne renferment pas 50 0/0 de gayacol chimiquement défini ; le reste est formé en majeure partie de crésylols et de créosol. En outre, la constance des résultats que nous avons obtenus avec un grand nombre d'échantillons pris à des sources différentes, semble indiquer que la plupart des gayacols commerciaux proviennent de la même source.

Pour étudier les propriétés du gayacol, nous avons préparé ce composé synthétiquement au moyen de la pyrocatéchine.

On dissout, en refroidissant, dans 600 grammes d'alcool méthylique 58 grammes de sodium. La dissolution se fait rapidement ; on ajoute alors 270 grammes de pyrocatéchine, dissoute dans l'alcool méthylique ; le mélange se prend rapidement en masse ; on chauffe en autoclave à 120-130° avec un léger excès d'iodure de méthyle.

On laisse refroidir ; on distille pour retirer l'alcool, puis on entraîne le résidu par la vapeur d'eau.

Le gayacol est décanté, puis dissous dans la soude et la solution sodique est agitée avec de l'éther pour enlever le vératrol. On met le gayacol en liberté par l'acide chlorhydrique et on l'entraîne de nouveau par la vapeur d'eau ; enfin on le distille dans un tube Le Bel-Henninger.

Dans ces conditions il ne passe pas encore à température constante.

Si on recueille la portion bouillant de 205 à 207° et qu'on la refroidisse au moyen du chlorure de méthyle, le produit cristallise : C'est du gayacol pur.

Le gayacol est un corps solide, blanc, très bien cristallisé, fusible à 28°, 5 et bouillant à 205°, 1.

Le thermomètre marquait dans la vapeur de naphthaline 220°, 8, la pression était de 767 millimètres. Déduit de cette pression, le point d'ébullition est 218°, 4 : le thermomètre est donc en avance de 2°, 4. Il marquait 207°, 5 dans le gayacol : on en conclut que le point d'ébullition est de 205°, 1.

Les cristaux sont très durs et formés de prismes à douze pans, appartenant au système rhomboédrique.

La mesure des angles (angles des normales) a donné constamment 30°, de plus une section du prisme faite perpendiculaire à l'allongement, a permis de reconnaître en lumière convergente que le cristal était à un axe optique. En lumière parallèle les extinctions sont rigoureusement parallèles à l'axe du prisme.

Fondu, il reste en surfusion pendant un temps indéfini ; à 0° sa densité prise au picnomètre est de 1,1534 ; à 15° sa densité prise au densimètre et de 1,143. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques. La glycérine anhydre le dissout en grande proportion, mais il est peu ou point soluble dans la glycérine officinale ; celle-ci le dissout à chaud et le laisse précipiter à l'état huileux par refroidissement. Sa solubilité dans ce véhicule est moindre de 1 0/0.

Il est soluble dans l'éther de pétrole et cristallise très bien par évaporation de ce solvant.

N° 32. — Sur l'asboline (pyrocatéchine et homopyrocatéchine) par MM. A. BÉHAL et DESVIGNES.

La suie a été employée de tout temps pour les usages médicaux et préconisée successivement pour un grand nombre de maladies. Braconnot a préparé avec la suie un extrait qu'il considérait comme un corps défini renfermant de l'azote, auquel il donna le nom d'asboline. On l'obtient en faisant par décoction un extrait aqueux de la suie de bois ; on traite celui-ci par l'acide chlorhydrique, l'épuise par l'alcool ; enfin on reprend le résidu de l'évaporation alcoolique par l'éther et on distille cet éther. Il reste un produit liquide ayant la consistance d'un sirop clair et possédant une teinte jaune plus ou moins foncée.

D'après ce procédé d'extraction, on voit que cet extrait peut renfermer des acides soit à fonction simple, soit à fonction complexe, des phénols, des corps neutres solubles dans l'eau, mais peut renfermer que des bases dont les sels seraient solubles dans l'éther.

Pour isoler les produits contenus dans le mélange, nous avons commencé par faire bouillir en solution alcoolique l'asboline avec le carbonate de plomb, de façon à éliminer les acides.

Après refroidissement, nous avons décomposé les sels de plomb par l'acide sulfurique étendu, et nous avons pu caractériser l'acétique et l'acide butyrique : ces deux acides sont très abondants dans le mélange.

La solution alcoolique d'où l'on a séparé les sels de plomb évaporée au bain-marie, puis distillée dans le vide. On obtient ainsi un corps qui passe à la distillation, vers 154 à 155°, sous 30 millimètres de pression et une seconde portion qui passe à 158-160°, sous la même pression.

Ces deux corps distillent à l'air libre, sans décomposition ; on les rectifie et l'on obtient, avec la première portion, un composé bouillant à 240°, sous 761 millimètres cristallisant dans le récipient et fondant vers 104°.

Ce corps donne, à l'analyse, les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁶ O ² .
C 0/0.....	65.22	65.45
H 0/0.....	5.79	5.45

Il est soluble dans l'eau, et, dissous dans l'alcool, il se colore vert foncé par le perchlorure de fer ; la solution verte, additionnée d'eau, passe au violet par addition d'ammoniaque.

Lorsqu'on dissout ce composé dans le chloroforme et qu'on met en présence de la solution une pastille de potasse caustique, on observe que celle-ci se colore en bleu, puis la coloration passe rapidement au brun.

La solution aqueuse réduit, à chaud, la liqueur de Fehling.

Tous ces caractères démontrent que l'on se trouve en présence de pyrocatéchine.

Le second corps qui accompagne la pyrocatéchine bout à 251-252° sous 750 millimètres.

Ce corps cristallise lentement par refroidissement. Il fond, ainsi préparé, à 46°. Il est très soluble dans l'eau et est même déliquescent ; l'alcool, l'acide acétique, le benzène le dissolvent facilement, mais il est à peu près insoluble dans l'éther de pétrole.

Après l'avoir fait cristalliser dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène, on obtient comme point de fusion 51° (1).

L'analyse de ce corps a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^6O^2$.
C 0/0	67.32	67.60	67.74
H 0/0	7.64	6.43	6.45

Il donne les mêmes réactions colorées que la pyrocatéchine avec les sels de fer, le chloroforme et la potasse.

Ces réactions conduisent donc à le considérer comme une homopyrocatéchine.

Des deux homopyrocatéchines que prévoit la théorie, on ne connaît qu'une. C'est celle que l'on prépare par déméthylation du créosol. (Muller, *Jahresh.*, 1864, p. 525), ou par la distillation sèche de l'acide homoprotocatéchique (Tiemann et Nagai, *Ber. deuts. chem. Gesellsch.*, t. 10, p. 210) ou par le remplacement du groupe AzO^2 du métanitroparacrésol par un oxhydryle (Neville et Winther, *D. ch. G.*, t. 15, p. 2983).

Or l'homopyrocatéchine obtenue au moyen de ces divers procédés a été décrite comme liquide.

Nous avons cru, néanmoins, que ce caractère n'était pas suffisant pour établir son isomérisie avec le produit de la suie, et nous avons préparé, au moyen du créosol bouillant à 219°, l'homopyrocatéchine, par l'action de l'acide iodhydrique gazeux, en opérant à la température de 160°.

(1) Dans la première de nos expériences, l'asboline était constituée essentiellement par de l'homopyrocatéchine. Dans la seconde, au contraire, c'était la pyrocatéchine qui dominait.

Le produit obtenu par un traitement approprié renfermait de la pyrocatéchine et de l'homopyrocatéchine, qui, séparée du premier de ces corps, n'a pas tardé à cristalliser, pour donner des cristaux fusibles à 46°, comme dans le cas précédent. Ces cristaux, très hygroscopiques, offrent à l'œil la même apparence que ceux obtenus avec l'asboline; ils donnent les mêmes réactions colorées, ils distillent à 251° sans décomposition. Ils sont, en un mot, identiques à l'homopyrocatéchine de l'asboline.

C'est donc par erreur que l'on a considéré ce corps comme liquide.

L'homopyrocatéchine est un corps solide, fusible à 51° et bouillant à 251-252°, sous 755 millimètres.

Nous avons pensé que ces deux phénols, possédant deux oxhydyles en ortho, devaient pouvoir donner les réactions du pyrogallol vis-à-vis de l'albumine, de la gélatine et des alcaloïdes.

La pyrocatéchine et l'homopyrocatéchine en solution aqueuse concentrée précipitent l'albumine de l'œuf.

L'homopyrocatéchine, dans les mêmes conditions, précipite la gélatine. Le précipité est soluble à chaud et se reforme par refroidissement; la pyrocatéchine ne précipite pas la gélatine.

La pyrocatéchine et l'homopyrocatéchine donnent, avec le sulfate neutre de quinine, des précipités colorés en jaune, qui cristallisent très bien dans l'alcool et fondent respectivement à 157 et 167°.

Il semble résulter de ces dernières expériences que la propriété des corps à fonction phénolique de coaguler l'albumine et de précipiter les alcaloïdes est due en partie à la position des deux oxhydyles en ortho.

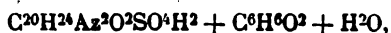
Il est toutefois important de remarquer que dans les combinaisons de la pyrocatéchine et de l'homopyrocatéchine avec le sulfate neutre de quinine, celui-ci entre, non à l'état de base combinée avec le phénol, mais bien à l'état de sulfate neutre.

Voici en effet l'analyse de ces combinaisons :

Pyrocatéchine et sulfate neutre de quinine.

	Trouvé.
SO ⁴ H ² 0/0.....	17.57
Az 0/0.....	5.03
H ² O à 110° 0/0.....	4.29

En calculant pour la formule



il faut :

SO^4H^2 0/0.....	17.53
Az 0/0.....	5.00
H^2O 0/0.....	4.83

Cette combinaison se dépose de la solution aqueuse sous forme de magnifiques cristaux ; elle est très peu soluble à froid dans ce véhicule et très soluble à chaud. A l'état anhydre elle fond vers 167° .

Elle donne directement les caractères de la quinine et de la pyrocatechine. Cependant la solution sulfurique n'est pas fluorescente.

L'homopyrocatechine donne une combinaison de tout point comparable

	Trouvé.
SO^4H^2 0/0.....	17.33
Az 0/0.....	4.93
H^2O 0/0.....	4.43

pour $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^2\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{C}^7\text{H}^8\text{O}^2$, il faut

SO^4H^2	17.10
Az.....	4.88
H^2O	4.71

La solubilité de ce produit dans l'eau et ses réactions sont les mêmes que celles du composé obtenu avec la pyrocatechine, il fond à l'état anhydre à 157° .

On obtient facilement les combinaisons de pyrocatechine et d'homopyrocatechine avec le sulfate neutre de quinine en mélangeant simplement les solutions aqueuses équivalentes des deux composants : il se précipite un composé poisseux qu'on fait recristalliser dans l'alcool d'où il se dépose à l'état de pureté.

Il est curieux de remarquer que l'asboline qui a été et est encore employée comme médicament contre la tuberculose renferme à l'état de liberté les deux phénols qui, à l'état d'éther méthylique, forment la majeure partie de la créosote, autre médicament employé contre la même maladie ; le gayacol est en effet l'éther méthylique de la pyrocatechine et le créosol est l'éther méthylique de l'homopyrocatechine.

N° 33. — Analyse des créosotes officielles ; par MM. A. BÉHAL et E. CHOAY.

Deux produits tendent à prendre une place de plus en plus grande dans la thérapeutique ; l'un est un mélange complexe de

phénols et d'éthers de phénols : la créosote de goudron de bois; l'autre est un composé chimique défini : le gayacol.

Créosote. — Les données précises que l'on a sur ce produit sont peu nombreuses; nous ne voulons pas aujourd'hui nous occuper de la composition de la créosote; nous y reviendrons dans une prochaine note; mais nous nous proposons, dès à présent, de donner un procédé pratique et suffisant pour juger de la valeur d'une créosote.

Les créosotes sont en effet des mélanges essentiellement variables; il suffit, pour s'en convaincre, de parcourir les travaux des divers pharmacologistes qui se sont occupés de la question. Les pharmacopées aussi bien françaises qu'étrangères ne donnent, pour apprécier une créosote, que des caractères physiques ou des réactions de coloration. Or, si ces données suffisent à établir la présence de composés définis dans un tel mélange complexe, en revanche elles n'indiquent rien quant à la teneur des créosotes en ces mêmes principes définis.

Le besoin d'une analyse quantitative se fait d'autant plus sentir que l'industrie enlève aujourd'hui aux créosotes la majeure partie du gayacol qu'elles renferment et qu'elle livre pour l'usage médical ces créosotes appauvries.

Voici les principes sur lesquels repose le procédé d'analyse que nous proposons :

1° L'acide bromhydrique déméthyle complètement à la pression ordinaire, dans les conditions que nous indiquons, les éthers méthyliques des phénols;

2° Les monophénols sont facilement entraînés par la vapeur d'eau;

3° Les polyphénols ne sont pas sensiblement entraînés par la vapeur d'eau;

4° L'éther enlève complètement à une solution aqueuse la pyrocatéchine et l'homopyrocatéchine. Il enlève également les monophénols;

5° Le benzène permet de séparer à peu près rigoureusement la pyrocatéchine de l'homopyrocatéchine.

Expériences préalables ayant servi de base à ce procédé.

1^{re} *essai.* — On dissout 20 grammes de pyrocatéchine dans 100 grammes d'eau; on ajoute du carbonate de potasse, puis de l'acide chlorhydrique; on épuise à l'éther en employant 200 centimètres cubes d'éther (c'est-à-dire un grand excès).

On obtient pyrocatéchine séchée à 100° : 20 grammes.

2° essai. — On dissout 20 grammes de pyrocatéchine dans l'eau et l'on fait passer dans cette solution un courant de vapeur d'eau de façon à obtenir à la distillation un litre de liquide. Celui-ci donne les réactions de la pyrocatéchine. On épuise au moyen de l'éther la solution aqueuse qui n'a pas passé à la distillation. On obtient : pyrocatéchine sèche, 18^{gr},50. Nous admettons donc que la vapeur d'eau entraîne la pyrocatéchine dans la proportion de 1^{gr},50 par litre d'eau passée à la distillation. L'homopyrocatéchine donne dans les mêmes conditions 1^{gr},70.

3° essai. — On fait un mélange de 10 grammes de pyrocatéchine et de 10 grammes d'homopyrocatéchine; on dissout le mélange à chaud dans le benzène (20 gr.); on laisse cristalliser et, au bout de deux heures, on essore à la trompe. Le produit est lavé avec le benzène (10 gr.) séché à l'air, puis vers 60°, on obtient : pyrocatéchine 10^{gr},02.

4° essai. — On fait un mélange de 10 grammes de pyrocatéchine et de 20 grammes d'homopyrocatéchine que l'on dissout dans 30 grammes de benzène; on le laisse cristalliser pendant deux heures, puis on l'essore à la trompe et on le lave avec 20 grammes de benzène. On obtient 11^{gr},20 de produit. On le fait recristalliser dans son poids de benzène et on obtient 9^{gr},95. De là cette indication que lorsque la créosote sera riche en créosol, il sera bon de faire recristalliser la pyrocatéchine une seconde fois dans le benzène.

Mode opératoire. — On introduit dans un ballon à tubulure latérale de 250 centimètres cubes de capacité 100 grammes de la créosote à essayer et 15 grammes d'eau.

Le ballon est réuni d'un côté avec une source d'acide bromhydrique, de l'autre avec un flacon vide suivi d'un autre contenant une certaine quantité d'eau destinée à absorber l'excès d'acide bromhydrique (1). On fait arriver le gaz dans la créosote; celle-ci se colore rapidement en rouge vineux; la température s'élève et il commence à se dégager du bromure de méthyle. On chauffe avec une très petite flamme, de façon à ne pas amener l'ébullition du mélange. Au bout d'une heure environ, la déméthylation est complète. On le reconnaît à ce que la solution aqueuse du flacon terminal s'échauffe et ne laisse plus passer de gaz; on arrête alors. On verse le produit de la déméthylation dans un ballon de

(1) Nous nous sommes servis de bromure de phosphore comme source d'acide bromhydrique.

deux litres et on distille, en faisant passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que l'eau passant à la distillation ne contienne plus de liquide huileux (1). Le résidu contenu dans le ballon renferme alors les diphénols. Après refroidissement, on fait trois épuisements successifs au moyen de l'éther (en tout 200^{cc} d'éther) (2). Les solutions éthérées réunies sont distillées au bain-marie dans un ballon taré. Une fois l'éther complètement distillé, on chauffe pendant quelques instants à feu nu pour chasser une petite quantité d'éther retenue avec énergie. On pèse le ballon ; l'augmentation du poids indique le poids de la pyrocatechine et de l'homopyrocatechine.

On traite ce mélange solide par son poids de benzène ; on laisse refroidir ; on attend deux heures ; on essore à la trompe les cristaux de pyrocatechine qu'on lave avec un peu de benzène. On sèche et on pèse ; le poids obtenu représentera la pyrocatechine. Si la proportion de pyrocatechine par rapport au résidu total était moindre que moitié, il conviendrait de la faire recristalliser dans son poids de benzène.

A la pyrocatechine donnée par cet essai, on ajoute le poids du même corps qui a été entraîné par la vapeur d'eau. Comme nous l'avons établi plus haut, ce poids est donné par le volume de l'eau passée à la distillation, à raison de 1^{er},50 par litre. En multipliant le poids de la pyrocatechine totale par le coeff. 1.127 on a le poids de gayacol.

Connaissant d'une part le poids de pyrocatechine et d'homopyrocatechine, d'autre part celui du premier de ces deux diphénols, on a, par différence, la quantité du dernier, quantité qui, multipliée par le coefficient 1.12, donne la teneur en créosol de la créosote employée. Il convient d'ajouter à ce poids celui qui est déduit de la quantité d'eau passée à la distillation, à raison de 1^{er},70 par litre.

Le liquide aqueux contenant les monophénols, partie en dissolution, partie en suspension, est épuisé au moyen de l'éther. On fait trois épuisements successifs en employant en tout 200 centimètres cubes. On introduit l'éther dans un ballon taré et on distille au bain-marie, puis à feu nu. A partir de ce moment on

(1) La liqueur continue parfois à distiller louche ; il convient d'arrêter quand on a atteint ce terme.

(2) Dans certaines créosotes, en particulier celles qui possèdent un point d'ébullition élevé, il se fait un dépôt rouge, insoluble. Il convient alors de filtrer la solution avant de l'épuiser par l'éther.

change le récipient et on chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 180°. On arrête alors. Il est passé dans cette dernière partie de la distillation de l'éther, de l'eau, des phénols ; on évapore cet éther lentement, on décante le phénol, on l'ajoute au résidu et on pèse ; l'augmentation de poids du ballon donne le poids des monophénols.

Nous avons contrôlé ce procédé en opérant au moyen de créosotes synthétiques obtenues en mélangeant 80 grammes de mono phénols venant de la créosote avec 20 grammes de gayacol pur.

*Créosote faite avec monophénols bruts non rectifiés
passant de 200 à 220°.*

Eau passée à la distillation	1500 ^{gr}
Pyrocatéchine extraite de l'eau par l'éther	15

(En ajoutant à ces 15 gr, 2^{gr},25 provenant de l'entraînement par l'eau on a 17^{gr},25 de pyrocatéchine.)

Ce qui donne :

Gayacol	19 ^{gr} ,44
Monophénols obtenus	79

Créosote faite avec monophénols passant de 200 à 210°.

Eau passée à la distillation	1200 ^{gr}
Pyrocatéchine extraite du résidu	15,50
Ce qui fait en appliquant la correction	17,30
Donnant au total gayacol	19,49
Monophénols passés à la distillation	79

Il est inutile de faire remarquer la concordance existant entre les chiffres trouvés et les chiffres théoriques.

Nos essais ont toujours porté sur 100 grammes de créosote, mais on peut réduire ce poids à 50 grammes ; le procédé perd seulement un peu de sa sensibilité.

Ce procédé d'analyse s'applique avec autant de succès aux gayacols commerciaux.

Dans une prochaine communication, nous nous occuperons des principes définis contenus dans une créosote normale.

**N° 34. — Sur les conditions chimiques de l'action de la diastase ;
par le Dr Jean EFFRONT.**

La fabrique américaine de glucose « The Chicago sugar refinery Comp. » emploie le maïs comme matière première de sa fabrication ; elle fournit au marché un résidu très riche en azote.

En étudiant cette dernière substance, j'ai constaté qu'elle possédait la propriété d'activer l'action de l'amylase sur l'amidon et que le principe actif qu'elle renfermait était soluble dans l'eau froide.

Tout d'abord j'attribuais ce phénomène à la présence, dans ces résidus d'amylase, de glucase ou d'autres ferments ; mais je dus bientôt abandonner cette hypothèse, lorsque j'eus reconnu qu'un macéré préparé avec ces résidus, tout en augmentant notablement la production du maltose dans l'empois d'amidon, en présence d'une infusion de malt, ne possédait pas par lui-même de pouvoir saccharifiant et liquéfiant ; de plus le macéré bouilli a les mêmes propriétés que celui préparé à froid. Ce pouvoir de suractivité doit donc être provoqué par une substance spéciale d'une tout autre nature que les ferments.

Pour la déterminer, je procédai à l'analyse de ces résidus ; celle-ci me fournit les chiffres ci-après :

Protéine.....	37.63
Amidon.....	38.39
Eau	8.46
Résidu non azoté.....	15.03
	99.51

Je constatai, en outre, la présence de l'asparagine et dans les cendres, je décelai des composés de calcium, de potassium, de magnésium, d'aluminium et des combinaisons d'acides sulfurique et phosphorique.

Je me livrai à des études séparées sur chacune de ces substances et je cherchai leur action sur la diastase.

Action de l'asparagine. — Je fis un empois d'amidon d'une densité de 1,015. Il ne contenait que des traces de sucre. Je l'additionnai d'une quantité déterminée de malt et d'asparagine. J'obtins les résultats consignés dans ce tableau :

Asparagine p. 100 d'empois.	Saccharification de 1 h. 30 m. à la températ. 50°.	Saccharification de 12 heures à la températ. 15°.	Iode.
	Maltose p. 100 de matières sèches.	Maltose p. 100 de matières sèches.	
0.0	16.4	22.3	bleu
0.01	23.4	65.4	violet
0.02	32.6	66.2	—
0.03	37.8	66.4	—
0.04	58.2	67.1	—

Je prélevai de chaque échantillon, après une saccharification d'une heure et demie à 50°, un peu de liquide pour être soumis à l'analyse, le restant fut refroidi et abandonné à une température de 15°, pendant douze heures. L'action de l'asparagine est très manifeste : une addition de 4 centigrammes de cette substance a donné lieu à une production de 58,2 de maltose, tandis que le même mélange, sans asparagine et contenant cependant exactement la même proportion d'infusion de malt, n'en a fourni que 16,4. Avec 4 centigrammes d'asparagine on a obtenu plus du double de maltose qu'avec 1 centigramme.

Dans la saccharification à une température de 15°, la question des doses différentielles d'asparagine n'a joué qu'un rôle secondaire, sa présence seule a suffi pour produire la suractivité, j'ai constaté la même quantité maxima approximative aussi bien avec 1 qu'avec 4 centigrammes d'asparagine.

Action des sels d'aluminium. — Pour établir le pouvoir de suractivité des sels d'aluminium sur la diastase, je me suis adressé successivement au chlorure d'aluminium, au sulfate d'aluminium, à l'acétate d'aluminium et aux aluns potassique et ammonique. Tous ces sels ont déterminé une action très favorable. Je me contente de consigner quelques chiffres relatifs à l'emploi de l'acétate d'aluminium; ces chiffres sont des plus typiques, attendu que la proportion d'acide acétique que renfermaient les doses mises en expérience ne peut avoir aucune influence sur l'empois d'amidon. L'effet constaté est donc dû uniquement à l'aluminium et non à l'acide en combinaison.

Acétate d'aluminium p. 100 d'empois.	Maltose p. 100 de matières sèches.
0.0	7.31
0.025	31.62
0.05	59.72
0.1	61.30
0.2	61.93

Dans toutes les expériences avec l'asparagine, on pouvait ajouter cette substance, soit directement à l'empois d'amidon, soit à l'infusion de malt, les résultats obtenus n'étaient pas influencés; il en fut de même pour l'acétate d'aluminium. L'alun potassique ou ammonique se comportait différemment : s'ils étaient ajoutés directement à l'empois, on obtenait de bons résultats, mais si, au contraire, on les introduisait préalablement dans l'infusion de malt on détruisait la diastase.

Action de l'acide phosphorique. — Une addition d'acide phosphorique à l'empois active sensiblement l'action de la diastase : la dose la plus favorable semble être 15 milligrammes pour 100 grammes d'empois ; si l'on augmente cette dose et qu'on atteigne celle de 2 centigrammes, on commence à paralyser l'action de la diastase. Toutefois l'activité de l'acide libre est peu régulière ; elle dépend de la pureté de l'amidon et de l'eau que l'on emploie pour procéder à l'expérience.

Dans un essai avec 15 milligrammes d'acide phosphorique, nous avons obtenu 21,6 de maltose pour 100 d'amidon ; le même produit sans addition d'acide ne nous a donné que 9,21 de sucre pour 100 d'hydrate de carbone.

L'acide métaphosphorique se comporte absolument de la même façon, seulement son action est moins énergique.

Phosphate ammonique.	Saccharification de 1 h. 30 m. à température 50° Maltose	Saccharification de 12 heures à température 15°. Maltose
	p. 100 de matières sèches.	p. 100 de matières sèches.
0.0	6.1	14.2
0.02	12.0	"
0.025	17.2	68.0
0.05	24.3	"
0.5	36.2	"

Le phosphate calcique $\text{CaH}^+(\text{PhO}^+)^2$ agit avec l'empois comme le sel ammoniacal, seulement l'action diffère suivant la façon d'opérer.

On peut ajouter indifféremment la solution de phosphate ammonique soit à l'empois, soit à l'infusion de malt ; il n'en est pas de même pour la solution de phosphate acide de calcium, celle-ci ne peut être ajoutée qu'à l'empois d'amidon pour obtenir un résultat favorable ; son addition à l'infusion de malt annihile toute influence et peut détruire l'activité diastasique.

J'ai constaté que 2 centimètres cubes d'infusion de malt additionné de 5 centigrammes de sel calcique fournissent dans le même empois la même proportion de sucre ; une addition d'une quantité plus élevée de sel calcaire provoque déjà une notable diminution de sucre.

Tous les essais que j'ai effectués avec des sels de sodium, de magnésium ou avec des sulfates ont donné des résultats négatifs. L'activité des résidus de l'usine américaine de glucose sur l'hydratation de l'empois d'amidon doit donc être uniquement attribuée à

la présence, d'une part, de l'acide phosphorique et de l'aluminium et d'autre part, à celle des produits de décomposition de la protéine. L'action des agents chimiques sur la diastase est caractérisée par ce fait, qu'elle cesse lorsqu'on introduit ces substances dans un empois dont l'hydratation est déjà très avancée : aussi ne doit-on, lorsqu'on fait des essais avec ces substances, n'employer que de faibles quantités d'infusion.

J'ai répété les mêmes expériences avec de la diastase pure, préparée d'après l'excellente méthode de Lintner et j'ai obtenu les mêmes résultats qu'avec l'infusion de malt.

Action du chlorure et du carbonate de sodium sur la diastase.

— On admet généralement que le chlorure de sodium, à la dose de 3 00 est favorable pour la diastase ; le carbonate de sodium, au contraire, à la dose de 0,4 grammes détruit le pouvoir de la diastase.

J'ai repris ces expériences et j'ai pu constater que le chlorure de sodium du commerce exerce une action réellement favorable, mais celle-ci n'existe plus dès qu'on fait usage du sel chimiquement pur.

Le carbonate de sodium, même à de faibles doses, est très nuisible d'après ce qui résulte de mes expériences. J'ai obtenu :

Carbonate de sodium p. 100 d'empois.	Maltose p. 100 de matières sèches.
0.0	78.3
0.25	18.2

Dans cette dernière expérience, le carbonate avait été additionné à l'empois et ce n'est qu'après le mélange qu'on avait ajouté l'infusion. Dans une autre série de recherches on avait ajouté à 2 centimètres cubes d'infusé diverses doses de carbonate de sodium, dissoutes dans 2 centimètres cubes d'eau distillée, et le mélange de ces liquides avait été introduit dans 200^{cc} d'empois d'une densité de 1,015; on procéda à la saccharification à la température ordinaire et celle-ci dura 12 heures.

Carbonate de sodium p. 100 d'empois.	Maltose p. 100 de matières sèches.
0.0	55.3
0.001	52.6
0.005	44.2
0.01	32.0
0.02	17.55
0.05	3.10

Ces chiffres démontrent péremptoirement le danger de la pré-

sence du carbonate de sodium ; il importe donc, lorsqu'on neutralise un moût pour la fabrication de maltose, de ne pas ajouter un excès d'alcali.

La suractivité que l'asparagine, les sels d'aluminium, les phosphates et probablement bien d'autres substances encore communiquent à la diastase, semblent apporter quelque lumière sur l'origine de la diastase artificielle de Reychler (*Berichte et Ann. chem. Gess.*, 1889, p. 414). Celui-ci utilise comme matières premières des produits qui contiennent des traces de ce ferment.

Il est logique de déduire des faits que j'ai observés, que Reychler n'a pu obtenir de diastase artificielle, mais qu'il a simplement augmenté l'activité de celle qui préexistait en petite proportion, dans les matières premières employées pour produire son ferment artificiel.

N° 35. — Sur les tétrachromates de potassium et d'ammonium ;
par M. G. WYROUBOFF.

M. SCHMIDT a publié, dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin* (t. 35, p. 2917), une note sur le tétrachromate de potassium que M. Darmstädter avait pris jadis pour un nitrobichromate. Sa note a été insérée dans notre *Bulletin* (t. 9, p. 85) et la rédaction a indiqué que j'étais arrivé au même résultat il y a de cela douze ans.

Cette indication pouvait suffire, car je ne suis pas partisan des déclarations de priorité, estimant qu'il importe peu de savoir qui a découvert une vérité scientifique, pourvu que la vérité soit découverte. Mais je suis encore plus adversaire de ces travaux qui font double emploi, encombrant une science déjà fort encombrée, et font perdre à ceux qui les entreprennent un temps qu'ils peuvent mieux employer. Avec les indications bibliographiques qu'on se procure si facilement de nos jours, il n'est plus loisible de commettre ces sortes d'erreurs d'érudition. Dans le cas particulier dont il s'agit, M. Schmidt se serait évité de laborieuses recherches, s'il s'était donné la peine de consulter le *Jahresbericht u. d. Forsch. d. Chem.* (1881, p. 291) que tout chimiste doit avoir sous la main ; il y eut trouvé des renseignements précis sur la préparation des deux tétrachromates de potassium et d'ammonium dont j'ai décrit non seulement la composition, mais encore la forme cristalline (*Bull. Soc. min.*, t. 4, p. 17).

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

sur l'homopyrocatechine et sur deux dérivés nitrés de l'homopyrocatechine; H. COUSIN (*C. R.* 1892, t. 115, p. 234). — L'homopyrocatechine $C^6H^3(CH^3)(OH)^3$ a été préparée en traitant le créosol à 180° par le gaz iodhydrique.

En faisant agir sur 11 grammes de ce corps, dissous dans 500 centimètres cubes d'éther, 4 centimètres cubes d'acide azotique fumant, on obtient un dérivé mononitré.

Ce corps se présente sous forme de lames jaunes d'or; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther; il fond à 79-80° et commence à se décomposer vers 180°; les alcalis le colorent en rouge foncé.

Un isomère de ce corps a été obtenu en traitant 5 grammes d'homopyrocatechine, dissoute dans 150 centimètres cubes d'eau, par 18^{gr},50 de nitrite de sodium et par de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce qu'il y ait un vif dégagement de vapeurs nitreuses; le mélange, de couleur rouge foncé, est agité avec deux fois son volume d'éther; l'éther est recueilli et distillé: il reste une masse cristalline brune, qui est desséchée sur l'acide sulfurique; le résidu est traité par la benzine bouillante; il se dépose, par le refroidissement de la dissolution benzénique, des croûtes cristallines encore fortement colorées. Après une seconde cristallisation dans le benzène bouillant, ces cristaux sont purifiés par une série de cristallisations dans l'eau alcoolisée.

Ce corps se présente sous forme de petites aiguilles jaune de soufre; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le benzène; son point de fusion est 180° environ: il subit à cette température un commencement de décomposition.

Ce corps donne, avec un excès d'alcali, une belle coloration pourpre; il y a formation de combinaisons à excès de base, qui n'ont pu être obtenues cristallisées. Si, à une solution chaude de ce dérivé nitré, on ajoute peu à peu de la potasse ou de l'ammo-

niaque, jusqu'à ce que liquide commence à donner la coloration pourpre indiquant la présence d'un excès d'alcali, on obtient, par le refroidissement, de belles aiguilles jaune-orangé ; ces combinaisons sont des sels alcalins, monobasiques, qu'il est facile de purifier par des cristallisations dans l'eau.

Le sel de potassium a été analysé ; il a pour formule



P. A.

Sur quelques éthers de l'homopyrocatechine ; H. COUSIN (*C. R.*, 1892, t. 116, p. 104). — Les éthers *mono-* et *diméthyliques*, déjà connus, ont été préparés directement au moyen de l'homopyrocatechine, de la potasse et de l'iodure de méthyle. Les propriétés observées confirment les données de Hlasiwetz et de Tiemann et Mendelsohn.

Les éthers *mono-* et *diéthyliques*, préparés d'une manière analogue ont les propriétés suivantes :

Éther monoéthylique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}-(OC^2H^5)_{(3)}-(OH)_{(4)}$. — Liquide incolore à odeur aromatique analogue à celle du créosol : bouillant vers 226-227° à la pression ordinaire et se décomposant en partie à cette température : densité à 0°, 1,0928, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les lessives alcalines concentrées ; ne se solidifie pas par la potasse alcoolique ; la solution aqueuse, traitée par le perchlorure de fer, prend une coloration verte passant rapidement au brun.

Ether diéthylique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}-(OC^2H^5)_{(3)}-(OC^2H^5)_{(4)}$. — Liquide incolore à odeur de créosote ; point d'ébullition, 228° ; subit, à cette température, une décomposition partielle ; densité à 0°, 1,0303 ; très peu soluble dans l'eau ; la solution ne se colore pas par le perchlorure de fer ; soluble dans l'alcool, l'éther ; insoluble dans les alcalis.

Ether méthyléthylique $C^6H^5(CH^3)_{(1)}(OCH^3)-(OC^2H^5)_{(4)}$. — On a préparé ce corps déjà obtenu par Hlasiwetz en traitant l'éther monométhylé par l'iodure d'éthyle en présence de potasse. Point d'ébullition, 223-224° ; densité à 0°, 1,032.

Ether diacétique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}-(OCOCH^3)_{(3)}-(OCOCH^3)_{(4)}$. — On chauffe deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux : homopyrocatechine 1 molécule ; anhydride acétique, 2 molécules ; le produit de la réaction est agité plusieurs fois avec de l'eau pour enlever l'homopyrocatechine et l'anhydride qui n'ont pas réagi.

La partie insoluble dans l'eau est recueillie et desséchée ; on purifie le liquide épais ainsi obtenu par distillation dans le vide ;

sous la pression de 7 centimètres de mercure, il distille presque sans résidu entre 160 et 161°.

C'est un liquide visqueux, se colorant en jaune à la lumière; sous la pression normale, il bout vers 263-264° en se décomposant en partie; très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, les alcalis le décomposent même en solution aqueuse étendue; la potasse alcoolique le détruit immédiatement avec formation d'acétate d'éthyle; sa solution aqueuse ne se colore pas en vert par le perchlorure de fer.

P. A.

Poids atomique du palladium; A. JOLY et E. LEIDÉ (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 146). — Le palladium, déjà pur, a été transformé en palladionitrite de potassium, puis en chloropalladite.

Ce chlorure double a été électrolysé et la moyenne des résultats obtenus est $\text{Pd}=105,488$ ($\text{O}=15,96$. $\text{Cl}=35,37$).

La réduction par l'hydrogène a donné $\text{Pd}=105,665$.

Les auteurs préfèrent la première méthode.

P. A.

Sur la préparation de l'acide bromhydrique; E. LÉGER (*C. R.*, 1891, t. 113, p. 946). — On peut préparer du gaz bromhydrique et par suite une solution saturée d'acide bromhydrique, par l'action directe de l'acide sulfurique sur le bromure de potassium en opérant comme il suit. Le sel est chauffé au bain-marie bouillant. On fait couler goutte à goutte l'acide sulfurique. L'acide bromhydrique qui se dégage ainsi rapidement n'a guère le temps de réagir sur l'acide sulfurique. Pour le débarrasser des petites quantités d'acide sulfureux et de brome, qu'il renferme, on le fait passer dans deux solutions aqueuses saturées de gaz bromhydrique, contenant, la première, un excès de brome, la dernière du phosphore rouge.

On peut également préparer l'acide bromhydrique en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans un mélange de brome et d'eau saturée de gaz bromhydrique et en faisant passer le produit dans les mêmes appareils épurateurs que précédemment.

P. A.

Préparation du chrome métallique par électrolyse; Em. PLACET (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 945). — On fait une solution aqueuse d'alun de chrome, que l'on additionne d'un sulfate alcalin et d'une petite quantité d'acide sulfurique ou

d'autres acides. Cette solution est alors électrolysée : au pôle négatif, on recueille un dépôt qui, sur la face de l'électrode, présente un beau brillant et qui est constitué par du chrome pur.

Ce métal est d'une grande dureté et présente une belle couleur d'un blanc bleuâtre ; il résiste parfaitement aux agents atmosphériques et n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré, par l'acide azotique et par une solution concentrée de potasse.

Lorsque le dépôt électrolytique se fait dans certaines conditions, on peut même obtenir des groupements de cristaux de chrome rappelant la forme des branches de sapin.

Ce métal, que l'on peut donc maintenant préparer d'une façon véritablement industrielle, fournit de nombreux alliages.

On peut recouvrir de la même manière le laiton, le bronze, le cuivre, le fer même d'un dépôt de chrome adhérent, d'une épaisseur variable à volonté, et d'un bel aspect métallique. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 FÉVRIER 1893.

Présidence de M. COMBES.

Sont présentés pour devenir membres :

M. Henri Goupil, pharmacien, rue Jacob, 48, à Paris, présenté par MM. Riban et de Clermont;

M. Albert Despierres, rue de Vaugirard, 60, à Paris, présenté par MM. Ch. Friedel et P. Genvresse;

M. E. Lenoble, rue Négrier, 28 bis, à Lille, présenté par MM. Béchamp et A. Combes.

Est reçu membre de la Société :

M. Ferrand, quai des Brotteaux, 8, à Lyon.

M. Béchamp communique des recherches sur les albumines des albuminuries : il en résulte que jamais une urine albumineuse ne contient l'albumine du sérum sanguin, mais des albumines spéciales, qui en diffèrent par un ensemble très net de propriétés, par leur pouvoir rotatoire et par leur composition élémentaire. Il fait remarquer que, dans l'état actuel de la science, il y a lieu de distinguer les *albumines normales, physiologiques de l'état de santé* et les *albumines anormales de l'état physiologique pathologique*. Dans l'état de santé, l'urine ne contient pas d'autre matière albuminoïde que la *néfrozymase*. Dans l'état pathologique, comme dans la maladie de Bright, par exemple, l'urine, très albumineuse, peut ne plus contenir une trace de néfrozymase. Il démontre enfin que la néfrozymase est d'origine rénale, ce qui témoigne d'une fonction propre de cette glande, laquelle, à sa façon, se comporte comme une glande salivaire. Bref, le rein n'est pas un simple filtre.

M. M. Vèzes expose le résultat de ses recherches sur un nouveau soc. chim., 3^e sér., t. ix, 1893. — Mémoires.

veau sel azoté du platine, le triplatohexanitrite acide de potassium. Ayant à choisir, pour ce sel, entre les deux formules :



que des considérations d'ordre purement chimique rendaient presque également probables, il lui a appliqué la méthode électrométrique, en mesurant les conductibilités électriques des mélanges de ce sel et de potasse. L'application de cette méthode l'a conduit à adopter définitivement la seconde de ces deux formules; elle lui a permis en outre de constater l'influence que la dilution et le temps exercent sur la réaction étudiée. Ces résultats montrent quel parti les chimistes peuvent tirer de l'électromètre pour l'étude des équilibres qui se produisent dans les solutions, et comment cet instrument peut suppléer le calorimètre dans la plupart des cas où celui-ci ne peut être employé avec fruit.

M. OTTO présente un nouvel appareil de distillation fractionnée qu'il se propose de comparer prochainement avec celui de MM. Le Bel et Henninger.

M. C. CHABRIÉ fait hommage à la Société chimique d'une de ses publications intitulée : *Contribution à l'étude expérimentale de la fonction du rein*.

Dans la première partie, l'auteur montre qu'on peut comparer les phénomènes *physiques* qui se passent dans le rein à ceux qu'on observe dans la dialyse et la filtration sous pression dans les filtres en porcelaine. Il insiste sur ce fait que la notion du volume moléculaire permet de se rendre compte de ces analogies, et montre que le rôle *chimique* du rein semble étranger à ces phénomènes de dialyse et de filtration et paraît dû à une propriété cellulaire. Il rappelle que Lang a publié un travail dans lequel il montre l'intérêt de la considération du volume moléculaire dans la fonction du rein; mais ce travail a été publié après la première note de M. Chabrié sur ce sujet (*C. R. Acad. des Sc. de Paris*, 2 novembre 1891).

Dans la seconde partie du travail, l'auteur a accumulé un grand nombre d'analyses sur les urines des néphrétiques et les liquides des kystes du rein; enfin, dans la troisième, il décrit une substance analogue aux peptones qui serait un principe normal du sang.

M. MAUMENÉ lit la réponse qu'il a adressée à M. Hanriot au sujet d'une lettre critiquant la théorie générale.

M. le PRÉSIDENT rend compte à la Société des modifications apportées dans la rédaction de la partie industrielle du *Bulletin*, qui

vient d'être confiée à M. Lindet et à laquelle veulent bien collaborer plusieurs chimistes distingués parmi lesquels il mentionne :

M. Auger, directeur de laboratoire (usine Poirrier),

M. de Boissieu, chimiste conseil,

MM. A. et P. Buisine, chargés de cours à la Faculté des sciences de Lille,

M. Ehrmann, chimiste à l'usine Poirrier,

M. Horsin-Déon, ingénieur-chimiste conseil,

M. Ferdinand Jean, directeur du laboratoire de la Bourse de commerce,

M. Mallet, ingénieur des arts et manufactures, directeur de la Société des huiles minérales de Colombes,

M. Stahl, ancien élève de l'Ecole polytechnique, directeur des usines Kuhlmann, à Loos,

M. Trillat, chimiste conseil.

M. MATIGNON adresse un mémoire sur une nouvelle diurétique oxalymalonique.

M. A. COMBES rend compte du mémoire de M. A. TRILLAT sur « l'étude chimique des antiseptiques et produits médicinaux retirés de la houille » dont l'auteur fait hommage à la Société.

SÉANCE DU 1^{er} MARS 1893.

Présidence de M. A. COMBES.

Sont nommés membres de la Société :

M. Henri GOUPIL, 48, rue Jacob, à Paris.

M. Albert DESPIERRES, 60, rue de Vaugirard, à Paris.

M. LENOBLE, 28 bis, rue Négrier, à Lille.

M. le PRÉSIDENT annonce à la Société les dernières dispositions prises par le Conseil, au sujet des plis cachetés :

« Le pli cacheté devra être adressé au Président, qui annoncera ce dépôt à la séance la plus proche, puis le signera, ainsi que le secrétaire ; mention en sera faite au procès-verbal de la séance. Le pli sera transmis par le Président à l'archiviste, qui enverra au déposant un reçu tiré d'un livre à souche, portant la date du jour où le pli a été remis au Président. Au bout de dix ans, l'auteur ou ses héritiers seront avisés de retirer leur pli, ou de demander le

dépôt pour une nouvelle période de dix années. Si l'auteur ou ses héritiers n'ont pu être retrouvés, le pli sera ouvert en présence du bureau, après un nouveau délai de cinq années.

M. le PRÉSIDENT signale que parmi les plis cachetés déposés actuellement aux archives de la Société, un seul a plus de quinze années de date. Il est au nom de MM. Plicque et Dumée, qui n'appartiennent plus l'un et l'autre à la Société. Il invite les membres qui les connaîtraient à donner leur adresse à l'archiviste.

M. le PRÉSIDENT fait part d'une lettre qu'il a reçue de M. ERRERA. Cette lettre demande le concours de la Société chimique pour une souscription destinée à la publication des œuvres de Stas, et l'érection d'un monument à sa mémoire. Le Conseil a décidé d'inscrire la Société chimique pour une somme de 100 francs ; la liste de souscription est entre les mains de l'agent, M. Sandoz, qui a reçu déjà de nombreuses adhésions.

M. Ferdinand JEAN entretient la Société du procédé qu'il a imaginé pour analyser les galènes impures, contenant des sulfures de zinc, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, etc. La galène finement pulvérisée est traitée par une solution bouillante de sulfure de sodium, mélangée de soufre pulvérisé. Il se forme des sulfo-sels solubles d'antimoine et d'arsenic, que l'on sépare des autres sulfures. La liqueur, contenant de l'arsenic et de l'antimoine, est reprise par HCl et le chlorate de potassium et on y dose l'antimoine par une solution titrée de protochlorure d'étain, en se servant de chlorure de cuivre comme indicateur. Les autres sulfures sont oxydés par le nitrate de potassium, repris par l'eau et l'acide chlorhydrique, qui sépare le chlorure d'argent et une partie du chlorure de plomb ; le reste du plomb est précipité par l'ammoniac et le carbonate d'ammoniac. Les chlorures de plomb et d'argent sont réduits et passés à la coupelle. Quant à la solution ammoniacale, elle est étendue à un volume connu ; on en prend une partie pour doser par une liqueur titrée de sulfure de sodium le cuivre et le zinc, en se servant comme indicateur d'un papier au carbonate de plomb, que l'on recouvre d'un papier à filtre, pour retenir le sulfure insoluble ; on prend une autre partie de la liqueur ammoniacale pour doser le cuivre par le sulfure de sodium titré en présence de HCl.

M. Ferdinand JEAN présente un nouveau système de fermeture des flacons réactifs, qui permet de verser goutte à goutte. Le flacon est surmonté d'un tube de pipette muni d'une poire de caout-

chouc. Il a adapté ce dispositif, en y ajoutant un petit filtre, aux flacons contenant les réactifs colorés en usage dans la bactériologie.

M. Ferdinand JEAN a appliqué le réfractomètre à l'analyse des matières astringentes des extraits de tannin. Son procédé, qui consiste à examiner à l'aide de cet instrument les liquides avant et après addition de peau en poudre, permet de calculer non seulement la quantité de tannin qu'ils contiennent mais aussi la quantité de matières pouvant être fixées par la peau.

M. JOFFRE a étudié le mécanisme qui préside à l'absorption de l'acide phosphorique par les racinelles des plantes. Il lui semble difficile d'admettre que l'acidité de ces racinelles soit de nature à dissoudre le phosphate insoluble ; celles-ci n'ont aucune action sur l'orangé Poirrier et une action faible sur le phénol phtaléine ; végétant au contact d'une plaque polie d'apatite, elles ne l'attaquent pas ; le phénomène classique de la corrosion des plaques de marbre par les racinelles est dû à l'acide carbonique que ces racinelles dégagent. Les racinelles absorbent avec une très grande avidité l'acide phosphorique et les phosphates en solution. M. Joffre pense que l'acide phosphorique des superphosphates ne commence à rétrograder dans le sol que quinze jours, trois semaines, après qu'il y a été enfoui ; la jeune plante a donc le temps d'absorber une grande quantité d'acide phosphorique qui y reste logé pendant toute la végétation.

M. Charles COMBES fait remarquer que l'apatite est le phosphate le plus difficilement attaquant.

M. AUBIN rappelle les expériences et les théories de M. Schloësing sur cette question, montre que les racinelles trouvent à leur disposition une solution carbonique de phosphate rétrogradé. Il fait remarquer que si le superphosphate est enfoui à l'automne, aux premiers labours, la plante, au printemps, ne trouve plus d'acide phosphorique soluble.

M. JOFFRE répond à M. Ch. Combes et à M. Aubin, discute les raisons qui lui ont fait choisir l'apatite, et rappelle que les superphosphates sont fréquemment aujourd'hui semés au printemps en couverture.

M. le PRÉSIDENT remercie MM. Ferdinand Jean, Joffre, Ch. Combes, Aubin, de leurs intéressantes communications, qui démontrent une fois de plus l'utilité de ces séances de chimie industrielle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 36. — Recherches sur le thallium. Nouvelle détermination du poids atomique; par M. Charles LEPIERRE.

J'ai été conduit par mes précédentes recherches en collaboration avec M. Lachaud (1) à entreprendre une nouvelle détermination du poids atomique du thallium. Les données fournies par les différents chimistes qui se sont occupés de ce métal sont en effet fort peu concordantes, les nombres trouvés variant de 203,5 à 204,8; de plus ces déterminations ont toujours été effectuées sur des composés thalleux. J'ai eu recours dans ce travail à l'oxyde thallique Tl_2O_3 pur et cristallisé décrit par nous (*loc. cit.*) ainsi qu'aux sels thalleux pour permettre la comparaison des méthodes.

Le thallium du commerce a été soumis en grande quantité à une purification complète, c'est-à-dire dissolution dans l'acide sulfurique, précipitation de l'argent, du plomb, de l'étain, etc., par l'acide sulfhydrique; élimination du fer, zinc, manganèse, etc. par le carbonate de potassium. Je précipite le thallium par l'électrolyse dans la liqueur purifiée et dans les conditions ci-dessous indiquées. Le thallium ainsi obtenu est soumis plusieurs fois au même traitement.

Dans d'autres expériences nous faisons la séparation par l'acide chlorhydrique et transformation directe en sulfate thalleux ou bien en peroxyde (par la potasse fondante). Nous obtenons ainsi le sulfate, le chlorure ou le nitrate purs; pour le sulfate nous achevons la purification par le procédé de M. Baubigny, c'est-à-dire précipitation par l'alcool et séchage à 350°

Pour préparer le peroxyde, nous avons, dans notre première note, eu recours à la fusion du chromate de thallium avec la potasse; ce procédé, suffisant pour une préparation de produit, n'était pas à l'abri de toute critique pour ce qui concerne la présence possible du chrome (quoique nous n'ayons jamais pu déceler ce métal dans nos échantillons); j'emploie aujourd'hui tout simplement le sulfate ou le nitrate, moins bien le chlorure, en les fondant au-dessous du rouge sombre avec huit à dix fois leur poids de potasse fondante pure; il se forme des paillettes hexagonales d'oxyde thallique Tl_2O_3 faciles à séparer

(1) *Bull.*, 1892-92, p. 232, et *Comptes rendus*, 27 juillet 1891.

de l'excès d'hydrate et de sel de potassium, par l'eau ; on continue les lavages, jusqu'à non-alcalinité, à la phthaléine du phénol ou, pour plus de sûreté, jusqu'à ce que les raies du potassium ne soient plus visibles au spectroscope ; on achève les lavages à l'alcool. L'oxyde ainsi préparé est cristallisé, facile à sécher à l'étuve et ne perdant de l'oxygène qu'au rouge vif. Pour transformer cet oxyde en sulfate thalleux il suffit de l'attaquer par l'acide sulfureux.

J'ai eu recours à quatre méthodes différentes pour la détermination du poids atomique :

- A. Poids du thallium fourni par l'électrolyse du sulfate thalleux.
- B. Poids du thallium contenu dans Tl_2O_3 (en transformant Tl_2O_3 en $TlSO_4$ et électrolysant la solution).
- C. Poids de Tl_2O_3 fourni par la fusion des sels thalleux avec la potasse.
- D. Rapport entre le thallium et l'oxygène, par réduction de Tl_2O_3 par l'hydrogène.

A. — J'électrolyse le sulfate thalleux en présence d'un excès d'ammoniate d'ammonium ; l'opération se fait à chaud avec un courant d'une intensité de 0,02 ampère environ. Le métal se dépose sur un cylindre de platine. Au début il se dépose en même temps que le métal au pôle négatif, du peroxyde de thallium au pôle positif, puis celui-ci se dissout et l'électrolyse s'achève facilement. Pour 2 grammes de thallium déposé il faut 15 à 18 heures. On lave ensuite le thallium avec de l'eau distillée dans un courant d'hydrogène en continuant à faire passer le courant ; on achève avec de l'alcool également privé d'air par distillation dans l'hydrogène ; l'opération se fait à l'abri de l'air et au moyen de siphons qui assurent le passage des liquides de lavages par pression d'hydrogène pur bien exempt d'oxygène par barbottage à travers du chlorure chromeux. L'appareil à électrolyse est ensuite ouvert sous une cloche remplie d'hydrogène et la cathode de platine introduite dans un tube spécial préalablement rempli d'hydrogène. Ce tube tout en verre sert à peser et à sécher le thallium dans une atmosphère d'hydrogène ; il peut être parcouru par un courant de ce gaz. On tare le tube avec le cylindre de platine et plein d'hydrogène ; on sèche enfin le thallium dans un courant d'hydrogène à 100° jusqu'à poids constant et en laissant refroidir dans ce gaz. En prenant toutes ces précautions on peut être certain que le thallium n'a pu s'oxyder. J'ai rejeté cependant les rares expériences où le métal avait subi un commencement d'oxydation, ce qui est facile à vérifier en faisant passer, par pression d'hydrogène, de l'eau froide distillée

dans ce même gaz, sur le métal déposé et contenu dans le tube sécheur ; l'eau qui sort ne doit pas rougir la phtaléine (hydrate thalleux).

Toutes corrections (de volumes, de températures, pressions, calibrage de la boîte, de poids, etc.) effectuées, voici les résultats obtenus :

	SO ⁴ TI ³ .	TI ³ .	Poids atomique (1).
I.....	1,8935	1,5327	203,52
II.....	2,7243	2,2055	203,67
III.....	2,8112	2,2759	203,69

B. — On transforme TI³O³ cristallisé en sulfate thalleux par l'acide sulfureux et on électrolyse le liquide dans les mêmes conditions que ci-dessus ; j'ai obtenu :

	TI ³ O ³ .	TI ³ .	
IV.....	3,2216	2,8829	203,76
V.....	2,5417	2,2742	203,53

C. — Un certain poids de sel thalleux est fondu avec dix fois son poids de potasse absolument pure ; il se forme de l'oxyde thallique ; l'opération se fait dans un creuset d'argent poli et taré enveloppé d'une forte feuille du même métal ; le tout est placé dans un creuset de biscuit et chauffé par un bon bec Bunsen. On fond la potasse avant de s'en servir et on chauffe jusqu'à fusion tranquille ; on laisse refroidir sous cloche et on ajoute le sel thalleux ; on évite ainsi toute projection. On lave ensuite à l'eau distillée en laissant reposer d'un jour à l'autre ; on décante la liqueur claire dans une série de capsules ; on réunit ainsi tout l'oxyde entraîné (par addition d'alcool aux liquides de lavage l'oxyde se dépose complètement) ; on achève avec de l'alcool de plus en plus concentré ; il reste TI³O³ ; en pesant de nouveau le creuset séché à 100° on obtient le poids de l'oxyde ; le creuset est en effet resté absolument propre grâce à son enveloppe. Je propose cette méthode simplifiée et rendue plus rapide par filtration sur le coton de verre ou l'amianté pour le dosage courant du thallium :

	TI ³ O ³ .	Poids atomique.
VI..... 3,1012 de TI ³ SO ⁴	2,8056	203,57
VII..... 2,3478 de TI ³ SO ⁴	2,1239	203,44
VIII.... 2,7591 de TIAzO ³	2,3649	203,73

D. — L'oxyde thallique cristallisé et pur est réduit dans un courant d'hydrogène ; on recueille l'eau formée dans un tube à

(1) S = 31.98 et O = 15.96.

ponce sulfurique et anhydride phosphorique préalablement taré plein d'hydrogène pur et sec

	TI ² O ³ .	H ² O.	Poids atomique.
IX.....	2,7873	0,3301	203,54
X.....	3,9871	0,4716	203,82
XI.....	4,0213	0,4761	203,00

La moyenne de ces onze déterminations choisies parmi celles qui m'ont semblé avoir été faites dans les meilleures conditions conduit au nombre 203,62, un peu inférieur au nombre 203,7 admis dans ces derniers temps sans preuves toutefois, cette valeur étant basée surtout sur la revue critique des poids atomiques de MM. Meyer et Seubert.

Il est à remarquer en outre que les récentes déterminations de poids atomiques tendent en général à diminuer la valeur adoptée primitivement.

(Travail fait à l'École industrielle de Coimbra, Portugal.)

**N° 37. — Sur une nouvelle diurétique oxalymalonique ;
par M. C. MATIGNON.**

Finck a indiqué (1) un procédé de préparation de l'acide barbiturique où l'alloxantine sert de point de départ. On dissout l'alloxantine dans la plus petite quantité possible d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe doucement la solution au bain-marie ; on obtient, après quelques heures, une liqueur jaune sirupeuse qui fournit un précipité jaunâtre par addition d'un égal volume d'eau. Ce nouveau composé, mis en suspension dans l'eau, disparaît à l'ébullition ; il se décompose en acide parabanique et acide barbiturique ; ce dernier peu soluble à froid, cristallise par refroidissement. Obligé de préparer l'acide barbiturique, j'ai été ainsi amené à étudier la substance insoluble de Finck. L'insolubilité de cette substance dans tous les réactifs essayés ne permettait pas de la purifier, de sorte que je me suis attaché à l'obtenir pure au moment de sa préparation. J'ai reconnu que si l'on additionne seulement d'une petite quantité d'eau la solution sulfurique encore chaude, celle-ci laisse alors déposer lentement le corps en petits cristaux, isolés, très nets, à facettes brillantes, qu'il suffit de laver à l'eau froide pour les débarrasser de l'acide sulfurique ; après avoir

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. 133, p. 304.

été maintenus pendant quelques jours dans le vide sec, ces cristaux ont été analysés ; j'ai trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	34,62	34,71
H.....	2,60	2,48
Az.....	$\left. \begin{array}{l} 23.01 \\ 23.00 \end{array} \right\}$	23.14

Les nombres calculés répondent à la formule suivante :



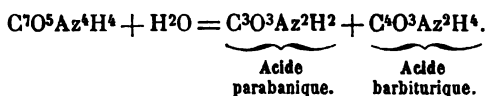
Cette uréide desséchée à 105°, perd 1 molécule d'eau ; elle paraît alors anhydre, car son poids ne varie plus quand on augmente notablement la température.

	Trouvé.	Calculé.
H ² O.....	7.59	7.43

La formule du corps à 100° est donc :



On s'explique facilement sa décomposition, constatée par Finck, en acide barbiturique et parabanique ; elle a lieu par simple hydratation. On a



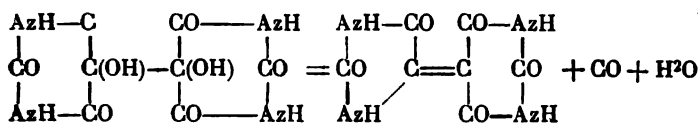
Ce composé est donc une nouvelle diuréide que j'appelle, eu égard à ses produits de décomposition, *diuréide oxalylmalonique*. Les rendements sont assez faibles ; 60 grammes d'alloxantine ne donnent qu'une trentaine de grammes de cette substance, alors que le rendement théorique serait de 42 grammes ; c'est qu'en effet, le dégagement d'acide sulfureux qui se produit pendant la réaction paraît dû à des réactions secondaires, la formation de cette diuréide pouvant avoir lieu à partir de l'alloxantine sans oxydation, ni réduction. On a :



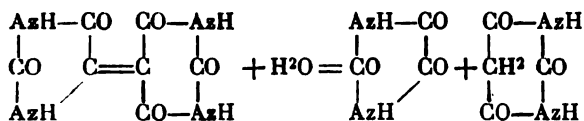
Dans la préparation de ce corps, il importe de ne pas prolonger trop longtemps l'action de l'acide sulfurique sur l'alloxantine, sinon le composé est détruit ; quand on ajoute de l'eau à la liqueur, il ne

se dépose par refroidissement que de longues aiguilles d'acide oxalique.

Il paraît assez difficile de donner une formule développée de cette uréide, car on ne voit pas comment peut se produire une élimination d'eau entre les acides parabanique et barbiturique pour engendrer le corps. Ce qui paraît le plus admissible, est d'admettre que l'alloxantine se décompose ainsi :



la stabilité de l'oxygène dans les restes urées ne permettant pas qu'il puisse être éliminé. La décomposition par l'eau s'expliquerait simplement par l'introduction d'une molécule d'eau avec suppression de la double liaison :



ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'étude des réactions chimiques dans une masse liquide, par l'indice de réfraction; C. FÉRY; (C. R. 1892, t. 115, p. 1309). — L'indice de réfraction, comme toutes les propriétés physiques, dépend de la nature chimique du corps considéré.

L'indice de réfraction d'un mélange de deux liquides sera la moyenne arithmétique de ceux des deux liquides. S'il y a combinaison, la règle des mélanges ne peut plus s'appliquer.

Cette méthode, très rapide, permet d'étudier des réactions difficiles à observer par les méthodes ordinaires. P. A.

Description d'un nouveau four électrique; H. MOISSAN (*C. R.* 1892, t. 115, p. 1031). — Ce four est formé de deux lignes de briques bien dressées de chaux vive, appliquées l'une sur l'autre. La brique inférieure porte une rainure longitudinale qui recevra les deux électrodes, et au milieu se trouve une petite cavité servant de creuset. Cette cavité peut être plus ou moins profonde et contient une couche de quelques centimètres de la substance sur laquelle doit porter l'action calorifique de l'arc. On peut aussi y installer un petit creuset de charbon renfermant la matière qui doit être calcinée. Enfin, quand il s'agit de réduction d'oxydes, puis de fusion des métaux, on utilise des creusets plus grands, et une ouverture cylindrique, ménagée au milieu de la brique supérieure, permet de laisser tomber de temps en temps dans le four de petites gargousses formées par le mélange comprimé d'oxyde et de charbon.

Ce four est donc à un seul arc, et le diamètre des charbons qui servent de conducteurs variera naturellement avec l'intensité du courant. Après chaque expérience, l'extrémité des charbons est entièrement transformée en graphite.

Avec une machine à gaz de huit chevaux, 100 ampères et 45 volts, on atteignit la température de 2500°; avec une force de 50 chevaux, un arc de 450 ampères et 70 volts, on obtint 3000°.

P. A.

Action d'une haute température sur les oxydes métalliques; H. MOISSAN (*C. R.* 1892, t. 115, p. 1034). — L'auteur se servait du four électrique décrit dans le mémoire précédent.

La *chaux*, la *strontiane* cristallisent vers 2500° et fondent à 3000°.

La baryte est absolument liquide à 2000° et ne paraît pas se décomposer à 2500°. En la refroidissant, on a un amas de cristaux enchevêtrés.

Alumine. — Pour étudier l'action de l'arc sur l'alumine pure, on place cette dernière dans un creuset en charbon, au milieu du four en chaux. Vers 2250°, l'alumine fond et cristallise avec facilité. Si on l'additionne d'une petite quantité de sesquioxyde de chrome, on voit se détacher de la masse de petits cristaux rouges de rubis.

Lorsque l'arc est plus puissant et qu'il atteint 75 ampères et 25 volts, si l'expérience dure vingt minutes, non seulement l'alumine fond, mais elle est volatilisée et l'on ne retrouve rien dans le

creuset. Ce dispositif permet de répéter, en quelques minutes, la fameuse expérience d'Ebellen sur la synthèse du corindon par la volatilisation de l'acide borique dans un four à porcelaine. Seulement, lorsque l'expérience est très courte, trois à cinq minutes, la cristallisation est alors confuse et les cristaux perdent de leur limpidité. En quelques minutes, l'acide borique fondu est complètement volatilisé.

Oxydes de la famille du fer. — Le sesquioxyde de chrome, chauffé à l'arc de 30 ampères et 55 volts, a fondu et donné une masse noire, hérissée par parties de petits cristaux noirs répondant exactement à la formule du sesquioxyde de chrome anhydre. Le bioxyde de manganèse au contact de l'arc devient de suite liquide, bouillonne en dégageant de l'oxygène et fournit le protoxyde liquide, qui s'imbibe dans la chaux en laissant une masse cristallisée de couleur brune.

Le sesquioxyde de fer fond rapidement, et perd aussi de l'oxygène; il fournit l'oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 , liquide et en partie cristallisé. Cet oxyde, comme le sesquioxyde de chrome, produit facilement avec la chaux des combinaisons très bien cristallisées.

Le protoxyde de nickel laisse une masse fondue recouverte de petits cristaux verts transparents.

Le protoxyde de cobalt, qui fond aussi très rapidement, produit des cristaux rosés.

Acide titanique. — L'acide titanique, soumis à un courant de 50 volts et 25 ampères, fournit de beaux cristaux prismatiques noirs qui répondent, comme aspect et comme propriétés, au protoxyde de titane. Si l'on opère avec un courant de 100 ampères et 45 volts, ce protoxyde est d'abord fondu après trois minutes de chauffe, en partie dissocié et complètement volatilisé après huit minutes.

Oxyde de cuivre. — A 2500° ce corps est complètement décomposé. Il se forme de petites masses de cuivre métallique et une combinaison cristallisée d'oxydes de cuivre et de calcium.

L'oxyde de zinc est volatilisé en longues aiguilles transparentes.

P. A.

Sur la densité de l'oxyde de carbone et le poids atomique du carbone; A. LEDUC (C. R., 1892, t. 115, p. 1072). — En opérant sur de l'oxyde de carbone pur et par la méthode déjà employée pour l'azote, l'oxygène et l'hydrogène [Bull. (3), t. 7, p. 144 et 664], l'auteur a trouvé pour densité de

l'oxyde de carbone 0,967, nombre identique à celui admis jusqu'ici.

Les recherches précédentes ayant assigné à l'oxygène le poids atomique 15,88, on a pour le poids moléculaire de l'oxyde de carbone 27,793 et pour poids atomique du carbone 11,913, nombre aussi identique que possible à ceux donnés par M. Van der Plaats et M. Friedel, déduits de la synthèse de l'acide carbonique. Ces deux savants, en prenant $O = 16$, ont donné les nombres 12,005 et 12,007 qui, rapportés à $O = 15,88$, deviennent 11,915 et 11,917.

P. A.

Sur un chloro-iodure de carbone ; A. BESSON (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 1078). — L'action de l'iode sur le chloroforme ou de l'acide iodhydrique sur le tétrachlorure de carbone n'ayant pas donné de résultats nets, l'auteur, dans le but d'obtenir des composés en CX^4 analogues à ceux en SiX^4 déjà décrits par lui [*Bull.* (3), t. 6, p. 164, 165, 546, 547], a employé l'iodure d'aluminium et le chlorure CCl^4 , mais en ayant soin d'opérer en présence d'un grand excès de chlorure; celui-ci, additionné de son poids de sulfure de carbone sec, afin de modérer la réaction, est maintenu à 0° et on y projette, par petites portions, l'iodure d'aluminium en évitant l'accès de l'air. On laisse ainsi la réaction s'accomplir lentement, condition nécessaire au succès de l'opération. Après un ou deux jours, on sépare à la trompe le liquide fortement coloré par de l'iode, on le traite par une dissolution alcaline étendue, on le sèche et on le fractionne.

Quand le sulfure de carbone et le chlorure inaltéré ont distillé, la température d'ébullition s'élève rapidement à 142° et l'on recueille un liquide qui se colore fortement par de l'iode; on le décolore à nouveau par une dissolution alcaline et on le purifie par des distillations dans le vide.

On obtient ainsi un liquide jaune clair qui répond à la composition CCl^3I , comme le montre l'analyse. Il se solidifie sous l'action du froid et le solide obtenu fond vers -19° ; sa densité à 17° est égale à 2,36.

Il distille dans l'air ou dans un gaz inerte vers 142° , en même temps qu'il est partiellement décomposé, avec mise en liberté d'iode et formation de sesquichlorure de carbone $2(CCl^3I) = C^2Cl^6 + I_2$; la distillation dans le vide se fait sans décomposition sensible. Son odeur est aromatique, mais sa vapeur agit énergiquement sur les muqueuses et provoque le larmoiement; à l'air, il y a rapidement

mise en liberté d'iode en même temps que le produit prend une forte odeur d'oxychlorure de carbone. On ne peut même pas conserver ce corps dans un gaz inerte, il y a mise en liberté d'iode et formation de sesquichlorure; la lumière favorise cette décomposition qui semble s'arrêter au bout d'un certain temps. En présence du mercure, même à froid, celui-ci s'emparant de l'iode, il y a formation de sesquichlorure et la décomposition est totale au bout de quelques heures.

En résumé, ce qui caractérise ce chloro-iodure CCl_2I au point de vue chimique, c'est la facilité avec laquelle il perd de l'iode pour donner du sesquichlorure.

Dans l'action de l'iodure d'aluminium sur le chlorure de carbone C_2Cl_4 , il se forme encore d'autres produits de substitution iodés, sans doute CCl_2I_2 et CClI_3 , le premier liquide, le second solide, non étudiés.

P. A.

sur la décomposition du chloroforme en présence de l'iode; A. BESSON (C. R., 1893, t. 116, p. 102).

— On sait qu'au rouge vif, le chloroforme donne, entre autres produits, du perchlorobenzène et du carbone libre. La décomposition est très faible si on opère à une température telle qu'il n'y ait pas de charbon mis en liberté.

L'iode facilite la décomposition du chloroforme; on s'en assure en chauffant pendant une trentaine d'heures, à $250-275^\circ$, des tubes scellés renfermant les uns du chloroforme pur, les autres celui-ci additionné d'iode. On constate que, tandis que les premiers n'ont pas changé d'aspect, les derniers sont tapissés de charbon et laissent dégager, quand on les ouvre, un peu d'acide chlorhydrique mêlé d'un gaz chlorocarboné.

Pour réaliser la décomposition sur une plus grande quantité de matière, on dirige un courant de vapeurs de chloroforme, préalablement additionné de 1 0/0 d'iode, à travers un tube de verre rempli de pierre ponce poreuse ou de ponce platinée; ce tube est placé sur une grille à analyse et chauffé au rouge naissant; on règle d'ailleurs cette température de façon à éviter la mise en liberté de charbon. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le liquide recueilli, formé en majeure partie de chloroforme non décomposé, est cohobé et redistillé sur la ponce jusqu'à ce que la température d'ébullition montre que la majeure partie du chloroforme a distillé; on cohobe de nouveau et l'on répète la même opération cinq ou six fois.

Le produit brut obtenu est débarrassé de l'iode, qui se retrouve presque en totalité, au moyen d'une dissolution alcaline, puis débarrassé par distillation du chloroforme non décomposé (environ 15 0/0). Il renferme alors, outre les produits qui seront énumérés tout à l'heure, de petites quantités de composés iodés non isolés à cause de leur instabilité et de leur faible quantité. Mais leur présence est indéniable et c'est à la formation et à la destruction de ces composés iodés qu'il faut attribuer l'action de présence que semble exercer l'iode dans cette décomposition.

Pour séparer les autres produits, on recueille ce qui distille jusqu'à 130°, et le liquide ainsi obtenu est fractionné à part et donne du tétrachlorure de carbone CCl_4 (ébullition + 80°) et du dichlorure de carbone C_2Cl_4 (ébullition + 122°). Le reste se prend en masse; on filtre à la trompe, la partie solide est formée de sesquichlorure de carbone C_3Cl_6 et d'hexachloro-benzène C_6Cl_6 qu'on sépare par une distillation. Le liquide séparé à la trompe est fractionné à son tour et renferme, outre une petite quantité de sesquichlorure C_3Cl_6 et de l'hexachlorobenzène C_6Cl_6 qui sont dissous, un peu d'un liquide distillant à + 160°, qui est le corps C_3HCl_3 qui est connu, puis un liquide distillant de 200° à 210° entraînant avec lui du sesquichlorure qui distille à + 185° et dont il est impossible de le débarrasser par fractionnements. On y parvient cependant maintenant ce liquide pendant plusieurs jours à 100° dans un ballon à long col en relation avec une trompe qui y fait le vide.

Le sesquichlorure, plus volatil que le liquide, se sublime, puis s'élimine lentement. Le liquide ainsi purifié distille à 210° et présente à l'analyse la composition C_4Cl_6 .

C'est un liquide incolore se décomposant très légèrement à la distillation en se colorant en jaune; odeur aromatique peu agréable, ne se solidifie pas à - 35°. Sa densité de vapeur, prise à l'aide de l'appareil Meyer à 310° dans la vapeur de diphénylamine, est 8,35: théorie 9,03.

La théorie permet de prévoir l'existence de deux composés de formule C_4Cl_6 et deux corps de cette composition ont déjà été décrits; leurs propriétés sont bien différentes de celles du corps qu'on vient de décrire.

En résumé, la décomposition au rouge naissant du chloroforme en présence de 1 0/0 d'iode donne, comme produits principaux, dont les poids, rapportés au poids du produit brut de la réaction débarrassé du chloroforme non décomposé, sont C_2Cl_4 35 0/0 (soit 20 0/0 du chloroforme employé), C_3Cl_6 20 0/0 et, comme produits

accessoires : CCl^4 15 0/0, C^2Cl^6 10 0/0, C^4Cl^{10} 8 0/0, le reste formé de produits non séparés comprenant de petites quantités de composés iodés et un peu de C^2HCl^3 .

P. A.

Sur les fluorures de fer anhydres et cristallisés ;
C. POULENC (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 941). — **FLUORURE FERREUX** FeF^2 . — Ce composé, qui n'a jamais été obtenu anhydre, peut être préparé par l'action du gaz acide fluorhydrique : 1° sur le fer métallique ; 2° sur le chlorure ferreux anhydre.

1° Préparation. — Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide fluorhydrique sur le fer porté au rouge vif, on obtient du fluorure ferreux qui se volatilise sous forme de petits cristaux ramifiés, doués d'un éclat nacré.

Ce composé est très difficile à obtenir parfaitement blanc ; il est le plus souvent légèrement coloré en jaune par un peu d'oxyde ou d'oxyfluorure de fer.

Il faut donc éviter dans cette opération les moindres causes d'oxydation telles que la présence d'une petite quantité d'air ou de vapeur d'eau et prendre les précautions suivantes :

On laisse perdre les premières portions d'acide fluorhydrique qui contiennent toujours un peu d'humidité et l'on réunit les différentes parties de l'appareil par des joints en platine.

Le tube de platine dans lequel s'effectue la réaction est purgé d'air au moyen du courant d'acide fluorhydrique que l'on maintient pendant un quart d'heure environ avant de chauffer.

2° Le chlorure ferreux anhydre est décomposé à froid par l'acide fluorhydrique gazeux. Le fluorure ferreux ainsi formé est amorphe, mais il se transforme en fluorure cristallisé lorsqu'on élève la température vers 1200° .

Propriétés. — Le fluorure ferreux se présente sous la forme de prismes ramifiés, transparents et très brillants. Ils appartiennent au système clinorhombique. Sa densité, prise dans la benzine, est de 4,09. L'eau le dissout lentement et en petite quantité. Cette solution s'oxyde à l'air en donnant de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

Il est insoluble dans l'alcool et l'éther anhydres, ainsi que dans la benzine. L'acide chlorhydrique bouillant ne le dissout que partiellement. L'acide azotique l'attaque à froid et le dissout complètement à l'ébullition. L'acide sulfurique le transforme sous l'action de la chaleur en sulfate de fer et acide fluorhydrique. Calciné à l'air, il se transforme en sesquioxyde de fer. Il est réduit au rouge

sombre par l'hydrogène. Chauffé dans la vapeur d'eau, il se décompose en sesquioxyde de fer et acide fluorhydrique.

L'acide chlorhydrique gazeux, passant sur du fluorure ferreux porté au rouge, donne du chlorure ferreux et de l'acide fluorhydrique. Cette réaction est inverse de celle qui nous a donné le fluorure ferreux en partant du chlorure. Ces sortes d'équilibre ont été parfaitement étudiées par MM. Berthelot et Güntz, et reposent sur la formation d'un fluorhydrate de fluorure dissociable par la chaleur. L'acide sulfhydrique donne, dans les mêmes conditions, du sulfure de fer et de l'acide fluorhydrique. Les carbonates alcalins fondus décomposent le fluorure ferreux en sesquioxyde de fer et fluorure alcalin.

SESQUIFLUORURE DE FER Fe_2F_6 . — On peut employer, pour préparer ce fluorure anhydre, l'action du gaz fluorhydrique : 1° sur le fluorure ferrique anhydre et amorphe : 2° sur le sesquioxyde de fer et le fluorure ferrique hydraté ; 3° sur le sesquichlorure de fer.

1° *Préparation. Action de l'acide fluorhydrique sur le fluorure amorphe.* — Ce fluorure peut être obtenu soit par l'action du perchlorure de fer anhydre sur le fluorure d'ammonium [*Bull.* (3), t. 1, p. 668], soit en projetant le fluorure ferrique hydraté dans le fluorure d'ammonium. Il se produit une vive effervescence due au départ de l'eau et il se forme le fluorure double ammonique signalé par R. Wagner. Ce fluorure, décomposé par la chaleur dans un courant de gaz inerte, donne le fluorure ferrique anhydre et amorphe.

Chauffé vers 1000° dans des vapeurs d'acide fluorhydrique, il se transforme en fluorure cristallisé et se volatilise partiellement. Mais on ne remarque aucune trace de fusion.

Il est parfois accompagné de prismes jaunes qui paraissent être un oxyfluorure. Ce dernier composé est fusible et volatil. Il peut être éliminé facilement par lavages à l'acide chlorhydrique, dans lequel il est beaucoup plus soluble que le fluorure ferrique.

2° *Action de l'acide fluorhydrique sur le sesquioxyde de fer et le fluorure ferrique hydraté.* — Chacun de ces deux composés, chauffé dans un courant d'acide fluorhydrique, donne également du sesquifluorure de fer anhydre et cristallisé.

3° *Action de l'acide fluorhydrique sur le chlorure ferrique.* — Le perchlorure de fer anhydre et cristallisé est décomposé à froid par les vapeurs d'acide fluorhydrique qui le transforment en fluorure amorphe et, vers 1000°, en sesquifluorure de fer cristallisé.

Propriétés. — Le fluorure ferrique se présente sous forme de

petits cristaux verdâtres, transparents et très réfringents. Sa densité prise dans l'alcool est de 3,87. Il est légèrement soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool et l'éther.

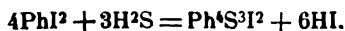
Les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique ne l'attaquent que partiellement, même à chaud. Calciné à l'air, il se transforme en sesquioxyde de fer qui conserve la même forme que le fluorure. L'hydrogène le réduit au rouge sombre. On a dosé le fer par ce procédé. Chauffé dans la vapeur d'eau, il se décompose en sesquioxyde de fer de même forme cristalline et acide fluorhydrique.

L'acide chlorhydrique gazeux le transforme, au-dessus du rouge sombre, en sesquichlorure de fer qui se volatilise en écailles violettes et acide fluorhydrique. L'acide sulfhydrique donne, dans les mêmes conditions, du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique. Les carbonates alcalins fondus le décomposent en oxyde de fer et fluorure alcalin.

P. A.

Sur un iodosulfure de phosphore ; L. OUVRARD
(C. R., 1892, t. 115, p. 1301). — On ne connaissait pas encore d'iodosulfure de phosphore.

L'acide sulfhydrique agissant sur le biiodure de phosphore PhI_2 a permis de préparer le corps $\text{Ph}_4\text{S}_3\text{I}_2$ suivant l'équation :



La réaction, qui se fait vers 110-120°, est assez lente et demande à être prolongée 40 ou 50 heures, quand on opère sur quelques grammes de matière. Quand il ne se dégage plus d'acide iodhydrique, on laisse refroidir en continuant le courant d'hydrogène sulfuré, et on traite la masse fondue par le sulfure de carbone qui la dissout facilement. On filtre et on fait évaporer le dissolvant dans un courant de gaz carbonique. On obtient ainsi des cristaux d'iodosulfure. Il se forme quelquefois du trisulfure de phosphore cristallisé dans la réaction, mais ce corps est insoluble dans le sulfure de carbone.

Cet iodosulfure se présente sous forme de prismes brillants assez volumineux, d'un jaune d'or, très biréfringents, à extinctions très obliques par rapport à l'axe d'allongement, probablement trichoniques. Ils sont inaltérables à l'air sec, et altérés lentement par l'air humide, avec dégagement d'acide sulfhydrique. Ils sont très solubles dans le sulfure de carbone, moins cependant que le sesquisulfure de phosphore; ils sont peu solubles dans la benzine, le chloroforme, encore moins solubles dans l'éther et l'alcool absolu.

Chauffés à l'air, ils fondent vers 106° , en donnant un liquide visqueux, restant facilement en surfusion; vers 300° , ils s'enflamment en dégageant de l'iode, des fumées blanches d'anhydride phosphorique et de l'acide sulfureux. Chauffés à 300° dans le vide, ils se décomposent en abandonnant de l'iode et se transformant en sesquisulfure de phosphore. L'eau, à froid, n'a que peu d'action sur eux; à chaud, elle les décompose rapidement. L'acide nitrique fumant attaque avec violence l'iodosulfure de phosphore: il y a explosion et dégagement de lumière.

On peut encore préparer cet iodosulfure par des réactions plus simples que celle indiquée au début: par exemple, en dissolvant dans le sulfure de carbone les quantités de soufre, de phosphore et d'iode correspondant à la formule, évaporant et chauffant à 120° dans un courant de gaz inerte; le mélange fondu est ensuite repris par le sulfure de carbone.

On n'a pas à craindre ici la réaction violente qui a lieu quand on chauffe ensemble au-dessus de 100° , du soufre et du phosphore, parce qu'une partie de la chaleur de combinaison du phosphore a été employée à donner de l'iodure de phosphore, dès la température ordinaire; le soufre réagit ensuite sur cet iodure, au delà de 100° , sans un dégagement de chaleur trop considérable.

Enfin, on obtient immédiatement le produit précédent en faisant réagir l'iode sur le sesquisulfure de phosphore, dissous dans le sulfure de carbone. En opérant à équivalents égaux, on voit la solution d'iode perdre de sa couleur et, par simple évaporation, on obtient des cristaux d'iodosulfure.

Le triiodure de phosphore et l'hydrogène sulfuré ont donné des produits complexes encore à l'étude.

P. A.

Action de l'antimoine sur l'acide chlorhydrique; A. DITTE et R. METZNER (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 936). — Les avis diffèrent beaucoup sur la question de savoir si l'antimoine pur est attaqué ou non par l'acide chlorhydrique. On s'est servi dans les expériences actuelles d'antimoine absolument pur, et on a pu reconnaître que, à l'abri de l'air, l'antimoine n'est, *dans aucun cas*, attaqué par l'acide chlorhydrique.

P. A.

Action du bismuth sur l'acide chlorhydrique; A. DITTE et R. METZNER (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 1303). — Le bismuth n'est attaqué ni à froid ni à chaud par le gaz chlorhydrique. En présence de l'eau, on n'observe pas de dégagement d'hydrogène, même dans le vide. Mais si on n'a pas pris soin d'évi-

ter complètement l'accès de l'oxygène, on trouve du bismuth en solution.

P. A.

Action de la potasse et de la soude sur l'oxyde d'antimoine; H. CORMIMBŒUF (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 1305). — La potasse concentrée donne deux antimonites : l'un anhydre $K^2O.3Sb^2O^3$, l'autre hydraté $K^2O.3Sb^2O^3.3H^2O$, tous deux cristallisés.

Triantimonite de potassium anhydre. — Une solution de 2 parties de potasse en plaques dans 2 parties d'eau, tenant en suspension 1 partie d'oxyde d'antimoine précipité, donne naissance, après quelques instants d'ébullition, à des cristaux ayant la forme de prismes orthorhombiques, doués d'une vive action sur la lumière polarisée. Séparés de l'eau-mère encore bouillante et égouttés sur de la porcelaine déglourdie, ces cristaux ont présenté à l'analyse une composition qui correspond à la formule $K^2O.3Sb^2O^3$.

Ce composé est facilement décomposable par l'eau froide; exposé à l'air, il se convertit rapidement en carbonate de potassium et oxyde d'antimoine.

Triantimonite de potassium hydraté. — Si, dans une lessive de potasse de même concentration que la première, maintenue en ébullition, on ajoute de l'oxyde d'antimoine par petites portions, jusqu'à ce que celui-ci refuse de s'y dissoudre, la liqueur retirée du feu abandonne, en se refroidissant, une cristallisation abondante.

Les cristaux ont la forme de lames rectangulaires. Ils agissent sur la lumière polarisée en l'éteignant dans une direction longitudinale. Egouttés sur de la porcelaine déglourdie, ils ont donné à l'analyse une composition qui correspond à la formule $K^2O.3Sb^2O^3.3H^2O$.

L'eau froide, versée en petite quantité sur les triantimonites de potassium anhydre ou hydraté, les décompose d'abord avec production d'oxyde d'antimoine prismatique. Mais lorsque l'eau s'est chargée, aux dépens du sel, de 5 0/0 de son poids d'alcali, la décomposition de l'antimonite donne naissance à des cristaux octaédriques du système régulier. L'eau ayant enlevé enfin 20,9 0/0 de son poids de K^2O , toute décomposition cesse.

L'oxyde octaédrique ou prismatique provenant de la décomposition des antimonites retient obstinément 0,6 à 0,2 0/0 de potasse, qu'on ne peut lui enlever par des lavages prolongés, précédés même d'une porphyrisation.

Monoantimonite de sodium. — Ce corps, $SbO^2Na.3H^2O$, déjà obtenu par M. Terreil, se prépare facilement par la méthode suivante :

Une solution de 1 partie de soude en plaques dans 2 parties d'eau est saturée à l'ébullition par de l'oxyde d'antimoine; la liqueur saturée est versée dans une grande quantité d'eau bouillante et filtrée. Par refroidissement, le monoantimonite se dépose dans la liqueur alcaline sous forme de tables quadratiques très fortement adhérentes au vase. Redissous dans l'eau pure, il y cristallise en octaèdres à base carrée, doués d'une vive action sur la lumière polarisée, sans que ce changement de forme dominante soit accompagné d'aucun changement dans la composition.

Les autres propriétés du monoantimonite ont été suffisamment décrites par M. Terreil.

Action d'une dissolution concentrée de soude sur l'oxyde d'antimoine. Sesquiantimonite de sodium hydraté. — Si dans une solution de 1 partie de soude dans 2 parties d'eau, maintenue en ébullition, on fait dissoudre, par petites portions et jusqu'à refus, de l'oxyde d'antimoine, la liqueur abandonne en se refroidissant une cristallisation abondante.

Les cristaux ont la forme d'aiguilles clinorhombiques. Egouttés sur la porcelaine déglacée, ils présentent une composition répondant à la formule $2\text{Na}^2\text{O} \cdot 3\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Biantimonite de sodium. — Une lessive de soude de même concentration que la précédente, maintenue à l'ébullition et additionnée d'un excès d'oxyde d'antimoine, laisse déposer des tables rhombiques qui, séparées de leur eau-mère encore chaude, ont pour formule $\text{Na}^2\text{O} \cdot 2\text{Sb}^2\text{O}^3$.

Triantimonite de sodium. — Si l'on répète l'expérience précédente en opérant non plus à la température d'ébullition, mais à 100° , la liqueur dépose à cette température des tables rectangulaires qui ont pour formule $\text{Na}^2\text{O} \cdot 3\text{Sb}^2\text{O}^3$.

Les antimonites de sodium, précédemment décrits, sont rapidement altérés par l'air humide qui sépare de l'oxyde antimonieux amorphe et du carbonate de sodium. L'eau pure les décompose à froid et à chaud en mettant en liberté de l'acide antimonieux prismatique, qui retient obstinément 0,55 à 0,64 0/0 d'alcali.

Les sesquiantimonite, biantimonite et triantimonite ne subissent aucune altération au contact de solutions sodiques renfermant respectivement 94^{gr},3, 188^{gr},6 et 113^{gr},2 d'alcali par litre.

On voit que la soude donne un plus grand nombre de combinaisons que la potasse, et que la décomposition par l'eau des sels sodiques donne exclusivement l'oxyde cristallisé sous la forme de la valentinite, tandis que le sel potassique fournit, suivant la teneur

ou alcali, l'oxyde cristallisé sous la forme de la valentinite ou de la sénarmontite.

P. A.

Purification du zinc arsenical ; H. LESCEUR (*C. R.* 1893, t. 116, p. 58). — Les procédés déjà décrits de purification du zinc, déflagration avec du nitre, traitement par le sel ammoniac ou le chlorure de magnésium, sont insuffisants. Ces méthodes, prises isolément, ne sont efficaces que vis-à-vis de telle ou telle impureté. Le nitre enlève bien le soufre et le phosphore, le chlorure de magnésium ou d'ammonium n'écarte que l'arsenic et l'antimoine. Il faut donc alterner le traitement pour obtenir les meilleurs résultats. Mais l'auteur propose d'employer, après la fusion avec le salpêtre, le chlorure de zinc au lieu du chlorure d'ammonium, qui donne lieu à des projections, et du chlorure de magnésium, qui se prépare et se conserve difficilement.

Le métal ainsi préparé est entièrement privé d'arsenic, d'antimoine, de soufre et de phosphore. Il contient du fer, du plomb, du cuivre, etc. Mais la présence de ces métaux n'a point d'inconvénients dans les cas ordinaires. Au contraire, elle est favorable en facilitant l'attaque du métal par l'acide et le dégagement de l'hydrogène.

On vérifie l'absence de l'arsenic, de l'antimoine, du soufre et du phosphore par le procédé suivant :

On met environ 1 gramme du métal à essayer dans un petit flacon et l'on y ajoute 10 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique pur et dilué, $d = 1,036$. L'orifice du flacon est recouvert d'une feuille de papier Berzélius, humectée d'une goutte de nitrate d'argent en solution saturée. Si le zinc renferme de l'arsenic, de l'antimoine, du soufre ou du phosphore, l'hydrogène qui se dégage réduit le sel d'argent ou le sulfure en produisant une tache noire. S'il ne se produit aucune coloration après quelque temps, on peut être assuré de la pureté du métal relativement aux éléments précités.

P. A.

Composés ammoniacaux dérivés du sesquichlorure de ruthénium ; A. JOLY (*R. C.*, 1892, t. 115, p. 1299). — Le sesquichlorure de ruthénium Ru^3Cl^6 , obtenu comme on l'a vu [*Bull.* (3), t. 7, p. 270], absorbe à froid le gaz ammonium pour donner un corps correspondant à la formule $\text{Ru}^3\text{Cl}^6 \cdot 7\text{AzH}^3$.

L'action ménagée de l'eau sur ce composé donne immédiatement une liqueur rouge violacé. Mais la dissolution n'est complète que si l'eau est saturée d'ammoniaque.

De même, si l'on projette peu à peu le chlorure anhydre (le chlorure anhydre très divisé obtenu par l'attaque du métal en poudre fine par le mélange de chlore et d'oxyde de carbone convient plus particulièrement) dans une solution ammoniacale saturée à basse température, et si l'on maintient quelque temps le tout en digestion à 40°, on obtient une liqueur rouge très foncée, qui laisse déposer par le refroidissement, si la concentration est convenable, de petites lamelles cristallines brunes avec reflets mordorés, jaunes par transparence.

Il était naturel d'admettre que l'action de l'eau sur le chlorure ammoniacal ou la réaction de l'ammoniaque dissoute sur le sesquichlorure anhydre donneraient une réaction analogue à celle que l'eau exerce sur le sesquichlorure. Les petits cristaux bruns ont en effet la composition d'un oxychlorure ammoniacal

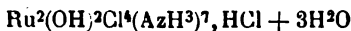


La dissolution de ce sel est rouge par transparence, avec des reflets violets par réflexion ; son pouvoir tinctorial est comparable à celui des plus riches matières colorantes d'origine organique ; la soie est teinte en rouge-brun par immersion simple. Une solution au 1/10000 est d'un rouge intense et ne laisse plus passer que les rayons rouges et orangés ; une solution au 1/5000000 est encore nettement rose.

La matière sèche est inaltérable à la lumière ; mais la dissolution, surtout lorsqu'elle est exposée aux rayons solaires, se décolore lentement et laisse un dépôt brun de sesquioxyde. La destruction est rapide lorsqu'on la porte à l'ébullition ; elle donne intermédiairement des produits violet-rouge, violet-noir, puis noirs, dont l'étude est fort difficile et qui résultent soit d'une perte en ammoniaque, soit de la substitution progressive des éléments de l'eau au chlore.

La matière colorante est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de ses dissolutions ; on a profité de cette propriété pour la purifier.

L'acide chlorhydrique *concentré* donne, avec les dissolutions de l'oxychlorure ammoniacal, un précipité brun d'un chlorhydrate



dont la dissolution étendue est jaune. En augmentant la dilution, on voit peu à peu la teinte jaune virer au rouge ; une goutte d'ammoniaque ou d'un alcali fixe la fait immédiatement virer au rouge violet. Il faut remarquer que si le virage du jaune au rouge est

très sensible, il n'en est pas de même du virage inverse, qui ne se produit qu'au contact de l'acide concentré.

Par double décomposition avec les sels d'argent, dans un milieu acide, le chlorhydrate d'oxychlorure donne des sels bien cristallisés, dont les dissolutions jaunes virent au rouge au contact des bases.

L'oxychlorure ammoniacal et son chlorhydrate doivent être rapprochés des composés correspondants du ruthénium nitrosé



Bull. (3), t. 5, p. 673].

La solution ammoniacale de l'oxychlorure nitrosé donnait, par ébullition prolongée, l'oxychlorure *non nitrosé* décrit ci-dessus, et non pas, comme on le croyait dans le mémoire cité, le chlorure nitrosé primitif qui est rouge également.

P. A.

Action de l'acide fluorhydrique anhydre sur les alcools; M. WIESLANS (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 1080). —

Après avoir constaté que, à la pression ordinaire, l'acide fluorhydrique anhydre n'éthérifie pas l'alcool absolu bouillant, l'auteur opéra en vase clos, avec un tube de cuivre platiné intérieurement, muni d'un tube de dégagement pouvant se fermer à volonté.

A 140° seulement, l'éthérification commence à se produire, mais elle est extrêmement faible, et, après six heures, elle n'a porté que sur un à deux centièmes de l'alcool employé.

A 170°, le poids de l'alcool éthérifié atteint un cinquième du poids initial.

Il est préférable d'opérer à la température de 210-220°.

La présence d'un excès d'acide fluorhydrique favorise l'éthérification, et, en chauffant à cette température un mélange composé de 1 molécule d'alcool et de 4 molécules d'acide, on a pu éthérifier en trois heures le tiers de l'alcool.

On a obtenu, dans les mêmes conditions, les fluorures de propyle, d'isopropyle, etc.

P. A.

Dosage des impuretés dans les méthylènes; Er. BABILLOT (*C. R.* 1892, t. 115, p. 1315). — *Principe.* —

I. Lorsqu'on agite 20 centimètres cubes de chloroforme avec un mélange formé de 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, 15 centimètres cubes de bisulfite de sodium de densité 1,325 et 5 centimètres cubes d'eau, le coefficient de partage entre les deux liquides non miscibles est tel que la couche chloroformique con-

serve son volume intégral si l'alcool méthylique ne contient pas d'impuretés autres que l'acétone.

II. Si l'alcool méthylique contient des impuretés (benzols, méthylol, diallyle, etc.), la couche chloroformique augmente proportionnellement à leur quantité:

Application. — 1° Dans un tube *a*, de 40 centimètres cubes environ de capacité, on verse 10 centimètres cubes du méthylène à examiner, puis 15 centimètres cubes de la solution de bisulfite de sodium, on bouche le tube et l'on agite fortement; on ajoute ensuite 5 centimètres cubes d'eau, on agite de nouveau et on laisse le mélange reprendre la température ordinaire.

2° Un tube de verre de 20 centimètres cubes de capacité, terminé inférieurement par un robinet, communique à sa partie supérieure par un tube de plus petit diamètre, divisé en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes, avec un ballon de verre *b* d'environ 200 centimètres cubes dont la tubulure supérieure peut être fermée par un bouchon à l'émeri.

Dans cet appareil *b*, on verse du chloroforme de manière à remplir le tube inférieur dont la capacité est exactement de 20 centimètres cubes. Le ménisque de ce liquide affleure alors très exactement au zéro de la graduation en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube à la température de 15°.

Le mélange de *a* est versé dans l'appareil *b*; on agite fortement, de façon à obtenir une émulsion d'apparence laiteuse et on laisse ensuite au repos.

Lorsque les deux couches liquides de l'appareil *b* sont bien limpides, on lit à 15° l'augmentation de volume du chloroforme. Cette augmentation, multipliée par 10, correspond à la proportion pour 100 d'impuretés autres que l'acétone contenues dans le méthylène.

Le degré alcoométrique du méthylène examiné peut être compris entre 80 et 99°. La proportion d'acétone comprise de 1 à 30 0/0 n'influe pas sur l'exactitude du dosage. P. A.

Etude chimique de la fumée d'opium; H. MOISSAN (*C. R.* 1892, t. 115, p. 988). — L'opium employé dans ces recherches était l'*opium des fumeurs*, c'est-à-dire un opium ayant subi une préparation très délicate et très longue, connue sous le nom de chandô. Il renferme beaucoup moins de morphine que l'opium non préparé.

La manière de fumer cet opium, décrite par le Dr Martin dans la

Revue scientifique, t. 50, p. 75 (16 juillet 1892), se rapproche d'une distillation sèche et non d'une combustion.

L'auteur disposa un appareil reproduisant aussi exactement que possible les mêmes conditions.

Il faut distinguer deux cas et deux genres de fumeurs d'opium. Le fumeur riche ne se sert que de chandôo et ne le fume qu'incomplètement. La température de l'opium qui était à l'origine de 250° ne dépasse pas 350°. La fumée produite dans ces conditions est légèrement bleutée, d'une saveur douce et d'une odeur très agréable. Elle est formée d'une petite quantité de parfums volatils et d'un peu de morphine. Ces fumeurs ne paraissent pas se trouver plus mal de leurs habitudes que les fumeurs de tabac lorsqu'ils ne vont pas jusqu'à l'abus.

Mais les résidus qui restent dans la pipe chinoise et ce qui s'est condensé à l'intérieur de cette dernière, sont recueillis et revendus sous le nom de *dross*. Ce produit ne distille qu'à une température fort élevée et donne du pyrrol, des bases pyridiques et surtout hydropyridiques. La fumée est moins odoriférante, plus âcre. C'est ce dernier opium qui est employé par la grande majorité des fumeurs et qui détermine les ravages que l'on connaît. P. A.

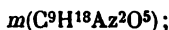
Recherches sur la constitution chimique de la peptone; P. SCHUTZENBERGER (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 764). — La fibrine peptone, préparée comme il a été dit p. 749 de ce volume, n'est évidemment pas homogène.

Si, après avoir concentré la solution au bain-marie, à consistance demi-sirupeuse, on ajoute des quantités croissantes d'alcool fort (à 94 0/0), on obtient des précipités fractionnés de plus en plus solubles dans l'alcool aqueux et dont l'ensemble représente environ les quatre cinquièmes de la peptone totale. Le dernier cinquième reste en solution lorsque l'on a ajouté assez d'alcool pour obtenir un mélange contenant 85 à 90 0/0 d'alcool.

Ces divers précipités n'offrent pas exactement la même composition élémentaire, mais la comparaison de leur composition élémentaire conduit nettement à les faire envisager comme des termes ou des mélanges homologues. Ainsi, le précipité floconneux qui se forme au début, après addition au liquide de deux fois son volume d'alcool, donne des nombres qui peuvent se traduire par la formule $C^{29}H^{51}Az^8O^{13}$, tandis que la totalité du précipité, ou la moyenne, conduit à la formule $C^{31}H^{55}Az^8O^{13}$. La partie soluble dans l'alcool paraît renfermer un peu plus d'hydrogène; la formule brute qui traduit les analyses est $C^{30}H^{56}Az^8O^{13}$,

Ces formules ne doivent pas être envisagées comme des formules moléculaires, mais seulement comme traduisant les analyses et facilitant la comparaison des résultats.

Ces divers termes, chauffés isolément à 180° avec 3 parties d'hydrate de baryte, pendant quatre à cinq heures, se comportent d'une manière analogue et comme la fibrine peptone elle-même, en fournissant de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et un résidu fixe formé par un mélange d'acides amidés et dont la composition élémentaire varie très peu d'un produit à l'autre, lorsque ces résidus sont séchés dans le vide, à la température ordinaire. Ils donnent tous des nombres qui peuvent se traduire par la formule générale



séchés à l'étuve à 100°, ils perdent de l'eau et fournissent alors des résultats compris entre la formule précédente et la suivante :



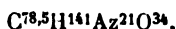
Le résidu fixe de la partie non précipitée par l'alcool répond à la formule $m(C^9H^{20}Az^2O^5)$.

L'acide phosphotungstique a fourni une autre mode de séparation, une partie seulement de la peptone étant précipitée par ce réactif.

Le précipité floconneux obtenu à froid étant chauffé au bain-marie, au sein de son eau-mère, se réunit en une masse emplastique, peu volumineuse, molle à chaud et friable à froid, facile à laver. Il est traité à tiède par un léger excès d'eau de baryte; il se sépare du phosphotungstate barytique insoluble et la matière organique mise en liberté se dissout dans l'eau. Après filtration, on enlève l'excès de baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique; on filtre, on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse, puis on sèche dans le vide sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un résidu presque incolore, friable, soluble dans l'eau et non hygrométrique.

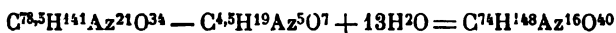
Le liquide filtré, séparé du précipité phosphotungstique, est chauffé vers 50° et additionné d'un léger excès de baryte hydratée jusqu'à réaction alcaline; on filtre pour séparer le phosphotungstate de baryum et l'on achève l'opération comme ci-dessus.

On a appliqué ce mode de séparation à la totalité du précipité alcoolique de la peptone, formant les quatre cinquièmes de celle-ci. La composition de ce précipité est



Chauffé avec la baryte, ce précipité perd 5 molécules d'ammo-

niaque; 2,5 molécules d'acide carbonique; 1 molécule d'acide acétique et fixe 13 molécules d'eau, ce qui conduit à l'équation schématique :

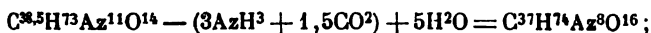


[qui est de la forme $(C^nH^{2n}Az^2O^5)$ avec $n = 9,25$].

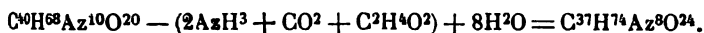
L'acide phosphotungstique dédouble ce précipité alcoolique en deux portions à peu près égales : l'une précipitée et l'autre pas.

La composition de la partie précipitée se laisse très approximativement représenter par la formule $C^{38,5}H^{73}Az^{11}O^{14}$; celle de la partie non précipitée par la formule $C^{40}H^{68}Az^{10}O^{20}$. La somme des formules de ces deux portions est égale à celle du précipité alcoolique.

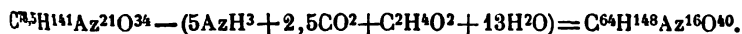
Sous l'influence de l'hydrate de baryte, le produit précipité par l'acide phosphotungstique se décompose d'après l'équation



le produit non précipité par l'acide phosphotungstique se décompose d'après l'équation



La somme de ces deux équations représente la décomposition du précipité alcoolique non dédoublé par l'acide phosphotungstique



Ces équations, toutes basées sur l'expérience et sur de nombreuses déterminations quantitatives, ne les traduisent que d'une façon approchée, mais avec une approximation suffisante pour que les lois du phénomène puissent être considérées comme vraies.

1° Les produits précipitables par l'acide phosphotungstique offrent entre l'oxygène et l'azote un rapport voisin de 1,27 : 1, et entre le carbone et l'hydrogène un rapport voisin de 1 : 1,9. Sous l'influence de la baryte, ils perdent près du quart de leur azote sous forme d'ammoniaque $\left(\frac{1}{3,66}\right)$, une quantité correspondante d'acide carbonique (CO^2 pour $2AzH^3$); le résidu fixe et amidé de ce traitement barytique est de la forme $p(C^nH^{2n}Az^2O^4)$ ou $C^mH^{2m}AzO^2$, n étant compris entre 9 et 10 et très voisin de 9.

2° Les produits non précipitables par l'acide phosphotungstique offrent entre l'oxygène et l'azote un rapport voisin de 2 : 1, et entre le carbone et l'hydrogène un rapport voisin de 1 : 1,7. Sous l'in-

fluence de la baryte, ils perdent un cinquième de l'azote total sous forme d'ammoniaque, et une quantité correspondante d'acide carbonique (CO^2 pour 2AzH^3), ainsi que de l'acide acétique (1 molécule environ pour 2 molécules d'ammoniaque); le résidu fixe et amidé de ce traitement barytique est de la forme $p(\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Az}^2\text{O}^6)$, ou $\text{C}^m\text{H}^{2m}\text{AzO}^3$, n étant compris entre 9 et 10 et très voisin de 9.

La partie soluble dans l'alcool donne des résultats analogues, avec cette différence qu'il y a excès d'hydrogène, le rapport C^nH^{2n} devenant voisin de $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

De tout cela, on peut conclure avec certitude que la fibrine peptone doit être envisagée comme un mélange dédoublable par l'acide phosphotungstique en une partie précipitable moins oxygénée et en une partie non précipitable plus oxygénée, jouant, par rapport à la première, le rôle d'un alcool. Sans aucun doute, l'excès d'oxygène de la portion non précipitable se trouve dans la molécule à l'état d'oxhydryle. La fibrine elle-même serait une espèce d'éther composé, saponifiable par l'influence de la pepsine, et se scindant en fixant de l'eau en ces deux termes opposés, qui tous deux sont des uréides, c'est-à-dire contiennent les éléments de l'urée.

La transformation en peptone est donc le résultat d'une décomposition d'éther par saponification.

P. A.

Nouveau mode de fabrication des briques, usité dans certaines parties de l'Asie centrale; Edouard BLANC (*C. R.*, 1892, t. 115, p. 514). — En Mongolie et en Dzoungarie, dans la partie nord-ouest de la Chine, le climat est excessif, presque toutes les roches naturelles se désagrègent, les briques cuites par le procédé ordinaire s'effritent facilement.

Les indigènes emploient un procédé curieux de cuisson, simple et économique, qui donne des briques résistant parfaitement aux intempéries.

Le procédé consiste à faire agir la vapeur d'eau sur les briques déjà partiellement cuites.

Le four a la forme d'un cylindre vertical surmonté d'un dôme. Généralement, pour plus d'économie dans la construction, ainsi que pour diminuer la perte de chaleur, la plus grande partie de la portion cylindrique (les $\frac{2}{3}$ environ de la hauteur) est creusée dans la terre. Le dôme est au-dessus du sol; il est construit simplement en argile, et son épaisseur à la base est aussi considérable que possible soit 2^m,80; il s'amincit sur le sommet. Ce dôme, habituellement en plein-cintre, est percé à sa partie supérieure d'un trou assez large qui reste ouvert pendant la première partie

de la cuisson, et qui sert à l'échappement de la fumée et des gaz.

On peut donner à la partie cylindrique 6 mètres de diamètre intérieur et une hauteur de 4 mètres dont 3 mètres au-dessous du niveau du sol et 1 mètre au-dessus. Le trou placé au sommet du dôme peut avoir 1^m, 50 de diamètre au début de l'opération. Au niveau du sol est pratiquée, dans la partie latérale du dôme, une galerie étroite qui sert à y introduire et à en extraire les briques ; cette galerie est bouchée pendant la cuisson. Une partie de la sole horizontale qui forme le fond du trou est constituée par une grille faite de briques non juxtaposées ; sous cette grille, se trouve une chambre qui sert de foyer, et où l'on introduit le combustible par une galerie inclinée qui s'ouvre au dehors. Trois événements ou cheminées d'appel, d'environ 0^m, 25 de diamètre, prennent naissance à l'intérieur du four, tout à fait au bas de sa paroi verticale, et vont s'ouvrir à l'extérieur dans le haut du dôme. Au début de l'opération, leurs orifices extérieurs sont hermétiquement bouchés avec de l'argile.

La marche de l'opération est la suivante. Les briques sont placées par séries verticales dont le plan est en éventail, de manière à rayonner autour de la partie de la sole qui est à claire-voie, et sous laquelle est allumé le feu. On place environ 7000 briques dans le four. On laisse un espace vide au sommet du four.

On maintient le feu pendant trois jours. On consomme pendant ce temps environ 7000 kilogrammes de combustible constitué par une herbe fortement lignifiée.

Le troisième jour, on rétrécit peu à peu l'ouverture supérieure du dôme avec des mottes d'argile mouillée jusqu'à ce qu'elle n'ait plus que 0^m, 80 à 1 mètre au plus de diamètre ; puis, après avoir laissé tomber la flamme, on bouche hermétiquement l'ouverture avec une couverture de feutre trempée dans l'eau. On charge cette couverture avec du sable de manière à lui former une sorte de poche, où l'on verse constamment de l'eau. En même temps, on débouche les trois événements latéraux, et l'on ranime le feu, que l'on entretient activement pendant quatre jours. Le tirage, qui se fait de bas en haut, se fait alors de haut en bas ; il doit donc subir un retournement pendant lequel la vapeur d'eau qui s'est répandue dans le four, à travers la paroi de feutre, subit une surchauffe et atteint une pression plus forte que la pression atmosphérique. C'est sans doute cet excès de chaleur et de pression qui donne lieu aux réactions chimiques caractéristiques de cette opération. Par la disposition qui vient d'être indiquée, on donne au four une portion de paroi filtrante qui émet sans cesse à l'in-

térieur de la vapeur. Cette vapeur d'eau passe, de haut en bas, à travers la masse des briques chauffées au rouge et leur faire subir une transformation moléculaire particulière.

Par suite de cette réaction, les briques qui, à la fin du troisième jour, étaient d'un rouge clair et d'une consistance médiocre, prennent une couleur gris foncé uniforme ; leur structure prend une apparence poreuse ; elles deviennent très sonores et d'une grande dureté ; leur cassure est nette et à vive arête, mais sans être vitreuse. Elles prennent, en somme, l'apparence de certaines roches trachytiques. Il est probable qu'en effet il se forme, sous l'action de la vapeur d'eau une sorte de trachyte artificiel.

La quantité de combustible dépensée pendant la seconde période de cuisson est de 9000 kilogrammes.

Les briques ont 11 centimètres d'épaisseur, 22 de largeur et 44 de longueur.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 38. — Sur l'oxybromure de cuivre analogue à l'atacamite;
par MM. J. DUPONT et H. JANSEN.

L'atacamite (oxychlorure de cuivre hydraté) a été reproduite par Debray qui l'obtint en chauffant à 200° l'azotate tribasique de cuivre avec du sel marin. M. Berthelot l'a étudiée au point de vue thermique. Récemment, M. Brun [*Bull.* (3), t. 3, p. 211] a décrit l'oxybromure analogue, qu'il a obtenu en abandonnant à l'oxydation spontanée au contact de l'air des solutions de bromure cuivreux dans le bromure de potassium ou d'ammonium, comme une poudre cristalline d'apparence quadratique.

L'atacamite étant orthorhombique il semble anormal que l'oxybromure, qui possède la même formule, cristallise dans un système différent. Nous avons alors cherché à obtenir ce corps dans un état permettant de définir nettement sa forme cristalline.

Nous avons chauffé en tube scellé, à 200°, de l'oxyde de cuivre en présence d'une solution de bromure cuivrique. La réaction commence à froid, et donne lieu à une élévation notable de température. Le produit obtenu, séparé par lévigation de l'oxyde de cuivre non combiné, constitue une poudre vert-foncé, formée de grains cristallins, parmi lesquels se voient quelques lames transparentes. Il a donné à l'analyse :

Matière employée.....	gr
CuO.....	0,3878
Cu.....	0,2104
AgBr.....	0,1919
Br.....	0,2832
	0,1205

soit, en centièmes :

		Théorie.
Cu.....	49.49	49.18
Br.....	31.07	31.03

C'est donc bien l'oxybromure correspondant à l'atacamite. Mais

nous ne sommes pas arrivés par ce moyen à l'avoir suffisamment cristallisé. Nous avons obtenu un meilleur résultat en chauffant à 225° des solutions neutres et diluées de bromure cuivrique. La liqueur devient acide, tandis qu'il se dépose des cristaux verts, assez volumineux, en petite quantité (chaque tube n'en donne que 4 à 5 centigrammes). L'analyse a donné :

I. Matière employée.....	0,3623 ^{gr}
CuO.....	0,2227
Cu.....	0,1778
AgBr.....	0,2652
Br.....	0,1128
II. Matière employée.....	0,2682
CuO.....	0,1641
Cu.....	0,1310
AgBr.....	0,1948
Br.....	0,0829

soit, en centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Cu.....	49.08	48.85	49.18
Br.....	31.14	30.90	31.03

Leur densité a été trouvée égale à 4,39. Ce sont des lames rhomboïdales modifiées par un biseau b^2 et par un biseau a^1 . On a pu mesurer l'angle $p/a^1 = 45^{\circ}$ et l'angle $m/m = 95^{\circ}$.

En remplaçant le bromure cuivrique par le chlorure, nous avons obtenu dans le premier cas une poudre cristalline vert-clair, dans le second des cristaux plus petits que ceux d'oxybromure. L'analyse montre qu'ils sont identiques à l'atacamite :

I. Matière employée.....	0,3246 ^{gr}
CuO.....	0,2425
Cu.....	0,1936
AgCl.....	0,1987
Cl.....	0,0528
II. Matière employée.....	0,2112
CuO.....	0,1579
Cu.....	0,1261
AgCl.....	0,1985
Cl.....	0,0342

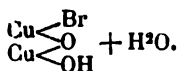
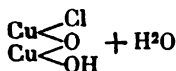
soit, en centièmes

	I.	II.	Théorie.
Cu.....	59.64	59.70	59.43
Br.....	16.26	16.21	16.64

Constitution de ces corps. — Les formules $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{CuO} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ données à l'atacamite et à l'oxybromure peuvent être écrites, comme l'a déjà fait M. Friedel pour l'atacamite, en divisant par deux chaque coefficient de la formule brute $\text{Cu}^4\text{Cl}_2\text{O}^4\text{H}^6$. M. Berthelot par l'étude thermique de l'atacamite a prouvé que l'eau entrainée dans la constitution de la molécule, et n'était pas simplement à l'état d'eau de cristallisation. Nous avons examiné de quelle façon ces substances perdent leur eau sous l'influence de la chaleur, en nous servant d'une étuve à vapeur permettant d'avoir des températures constantes, exactement connues, et aussi rapprochées que l'on veut. Afin d'éviter l'erreur due à la volatilisation du bromure de cuivre vers la fin de la dessiccation, l'eau entraînée par un courant d'air sec a été absorbée et pesée par un tube à chlorure de calcium. Dans ces conditions le départ d'eau a lieu en deux temps, d'une façon très nette. A 200° , l'oxybromure a perdu 7.13 0/0 d'eau, ce qui correspond sensiblement aux deux tiers de la quantité théorique 10.47 0/0. En continuant à élever la température, on n'observe plus de perte d'eau, jusqu'à 250° où la matière a perdu 10.65 0/0, quantité sensiblement égale à 10.47 0/0.

Il semble, d'après cela, que la troisième molécule d'eau soit liée plus fortement que les deux autres à la molécule de l'oxybromure.

Si l'on veut établir une formule rationnelle de constitution pour ces composés, il faut admettre que la quantité d'eau qui part à 200° existe à l'état d'eau de cristallisation. Nous faisons cette hypothèse sous toutes réserves, à cause de cette température élevée, à laquelle l'eau de cristallisation ne subsiste généralement pas. Cependant, à moins de changer la valence du cuivre, il paraît difficile d'en émettre une autre. Cette formule de constitution serait pour l'oxychlorure et l'oxybromure :



A 200° partirait la molécule d'eau de cristallisation; à 250° il y aurait départ d'une nouvelle molécule d'eau entre deux molécules du composé, avec formation, comme le montre l'expérience, d'oxyde et de chlorure ou de bromure cuivrique.

N° 39. — Sur quelques points de stéréochimie;
par M. Albert COLSON.

Dans le procès-verbal de la séance de la Société chimique du 10 février 1893, M. Friedel admet que les effets d'une modifica-

tion portant à la fois sur les deux demi-molécules tartriques

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{OH}-\text{C}-\text{CO}^*\text{H} \end{array}$$

s'ajoutent nécessairement, attendu que ces deux demi-molécules sont superposables (1).

Cette proposition stéréochimique n'est pas évidente ; mais elle découle des faits ; de sorte que la théorie, au lieu de guider le chercheur, est à la remorque de l'expérience : on lira plus loin le développement de cette critique.

Dans le même procès-verbal, M. Friedel convient qu'il est possible de faire passer un plan par les deux atomes de carbone asymétrique et par les deux atomes d'hydrogène ramenés sur une même arête du *prisme rigide* de M. Colson ; et il ajoute « qu'en aucune façon, pour aucun des acides tartriques, ce plan n'est un plan de symétrie de la molécule ». Je suis si bien d'accord avec M. Friedel sur ce point de détail que j'ai déjà remarqué ailleurs (2) que l'expression « plan de symétrie » s'applique uniquement à la figure géométrique, le prisme (3).

Quant à l'idée (que M. Friedel m'attribue à plusieurs reprises) de représenter l'acide tartrique par un *prisme rigide*, j'ai déjà indiqué à M. Friedel lui-même (4) que ce mode de représentation n'est pas de moi. Il est décrit dans le traité de M. van't Hoff intitulé : *Dix ans dans l'histoire d'une théorie* (Edition de 1887, p. 53). Il est reproduit dans la *Stéréochimie* du même auteur (Edition Carré, 1892, p. 13). D'après M. van't Hoff, un schéma tel que



se lit en laissant les points A, E, A' et E' dans le plan du dessin et en relevant les deux point B et B' au-dessus de ce plan, à angle

(1) Dans ce procès-verbal, M. Friedel répond à mon mémoire : Sur la formule de l'acide tartrique actif (*Bull. de la Soc. chim.*, 1893, présent tome, p. 87).

(2) Réponse aux observation de M. Friedel sur le pouvoir rotatoire des sels de diamines (*Comptes rendus*, 28 novembre 1892, t. 115, p.).

(3) C'est d'ailleurs le sens que M. Guye donne à cette expression que je lui ai empruntée : quand cet auteur appelle plans de symétrie les plans médians de ses tétraèdres schématiques, il entend évidemment la symétrie du tétraèdre régulier, et non la symétrie de la molécule représentée par cette figure, puisqu'une molécule active n'a pas de symétrie.

(4) *Comptes rendus* (*loc. cit.*, novembre 1892), t. 115, p. . — Je suis obligé de revenir sur ce point que M. Friedel paraît avoir oublié dans sa note aux *Comptes rendus* du 20 février 1893, t. 116, p. 351.

droit, de façon que ABE et A'B'E' forment des triangles équilatéraux.

Un tel schéma figure donc bien un prisme droit et défini de quelque façon qu'on le regarde.

Quant à la *liaison mobile* invoquée par MM. Friedel et Le Bel, le savant Hollandais se garde d'en parler ; probablement pour ce motif qu'à un schéma théorique susceptible d'éclairer l'expérimentateur, il substituerait une hypothèse modifiable avec les faits, avec les corps.

M. van't Hoff prétend en effet faire connaître à l'avance le nombre possible d'acides tartriques, de sucres, etc. ; tandis que la *liaison mobile* apprend que les deux portions CH_2Br et CH_2Br de la molécule du bromure d'éthylène ne peuvent occuper qu'une seule position d'équilibre *parce qu'on ne connaît qu'un seul bromure d'éthylène* ; tandis que pour les deux portions $\text{HC}(\text{OH}.\text{CO}_2\text{H})$ de l'acide tartrique, il existe trois positions d'équilibre (et non pas sept comme le montre la géométrie) *parce que l'on ne connaît pas plus de trois acides tartriques* (droit, gauche, inactif par nature) (1).

Je tenais à établir une fois de plus que les théories que j'ai discutées et les expressions que j'ai employées se trouvent dans les auteurs les plus autorisés. Cela était d'autant plus nécessaire que M. Friedel n'hésite pas à m'accuser dans une note récente (*C. R.* t. 110, p. 351) « de mettre à la place de la vraie stéréochimie des idées inexactes ». Et, pour mieux me confondre, M. Friedel va jusqu'à faire de la théorie de M. de Baeyer sur les acides hydro-téréphtaliques une conséquence éclatante des tétraèdres déformables de M. Le Bel. Or entre la formule bi-hexagonale imaginée par M. de Baeyer pour représenter des dérivés *inactifs* de l'hexahydrure de benzène et la stéréochimie des *corps actifs*, il y a un rapport si lointain que je n'hésite pas, malgré l'autorité de M. Friedel, à considérer la formule de M. de Baeyer comme aussi originale que remarquable ; c'est-à-dire qu'elle est au nombre des théories qui permettent de calculer le nombre des isomères possibles sans recourir à la *liaison mobile* ou à d'autres vagues hypothèses.

Il résulte de cette discussion :

1° Que certains points fondamentaux de la stéréochimie des corps actifs sont arbitraires et incertains, notamment le principe

(1) Cela suppose en outre que la seule disposition possible des atomes dans l'espace est celle qu'indiquent les stéréochimistes de l'école de MM. Friedel et Le Bel.

de la liaison mobile et la formule de l'acide tartrique préconisé ; par MM. Friedel et Le Bel ;

2° Que la règle de M. Guye donnée comme une conséquence de cette théorie n'a pas le caractère de généralité énoncé par son auteur. Déjà mes adversaires ont reconnu la nécessité de retrancher de cette règle les corps dissous, les corps azotés et les corps à chaîne fermée : cette dernière dénomination s'appliquant non pas seulement à la série aromatique mais même à des anhydrides de la série grasse (1).

Ce ne sont pas seulement les corps dissous dans l'eau ou l'alcool qui donnent des résultats incertains. Si l'on dissout dans l'aniline soit l'acide, soit l'anhydride diacétyltartrique, il se forme des amides ou des sels d'aniline (2) qui tous, d'après leur formule stéréochimique, devraient dévier à droite. Or on trouve avec ces corps à chaîne ouverte des déviations gauches de plusieurs degrés. Ainsi 2 grammes d'anhydride dissous dans 20 centimètres cubes d'aniline donnent une déviation gauche de $4^{\circ} 1/2$, en se servant de la lumière de magnésium, les radiations jaunes étant absorbées par de telles dissolutions.

Si nous remarquons que sur les 105 exemples donnés à l'appui du produit d'asymétrie, il y en a 55 (cinquante-cinq) observés en solutions (aqueuse, alcoolique, benzénique, etc.), on conviendra que l'importance du produit d'asymétrie est dès à présent considérablement réduite.

Voyons maintenant, sur les autres corps observés sans l'intervention de dissolvants, si la structure moléculaire détermine ou non le sens du pouvoir rotatoire.

S'il en était ainsi, une cause physique, incapable de modifier la nature chimique et l'état physique du corps, ne devrait pas influencer sur la valeur du pouvoir rotatoire. Au contraire les variations observées sont des grandeurs de même ordre que le nombre donné par M. Guye comme valeur du pouvoir rotatoire ; bien plus, il est possible d'observer des changements de signe par l'action du froid.

J'ai opéré sur des échantillons étudiés par M. Guye lui-même, et j'ai pris, parmi ceux dont le pouvoir rotatoire est inférieur à 1° ,

(1) Voir notamment les répliques de M. Le Bel et de M. Friedel (*Soc. chim.*, séance du 25 novembre 1892, 3^e série, t. 7, p. 801 et 804).

(2) Il se dépose par refroidissement des cristaux blancs qui, lavés à l'éther sec, répondent à la formule $C^*H^{10}O^*(C^*H^*AzH^2).2H^*O$, d'après le titrage alcalimétrique.

les corps qui ont une grande stabilité. Rejetant les éthers d'acides (acétates, chlorures, iodures alcooliques), aisément altérables par des traces d'eau, d'alcool ou autres corps étrangers, j'ai arrêté mon choix sur des éthers mixtes analogues à l'éther ordinaire. Ces corps provenaient de la belle collection de M. Barbier à qui je témoigne toute ma gratitude. Ces éthers distillent tous à point fixe : cela avait déjà été constaté.

Par les froids secs du mois de janvier 1893, je remplissais hors du laboratoire un tube polarimétrique d'oxyde d'isobutylisoamyle passant entièrement entre 143° et 147° et j'observais les déviations relatives à la raie D. Mes observations étaient contrôlées par M. Favier, habitué aux analyses saccharimétriques et dont l'œil exigeait une autre mise au point. Le tube polarimétrique en verre très épais était mastiqué dans un tube de cuivre enveloppé lui-même d'un second tube métallique recouvert de substances isolantes; de sorte qu'on pouvait introduire dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes métalliques, soit du chlorure de méthyle, soit de l'eau chaude.

On remplissait d'abord le tube à -4° , puis on portait l'ensemble à la température du chlorure de méthyle bouillant, soit -21° , et on comblait le vide formé par la contraction du liquide. On mastiquait vivement les joints des calottes qui servent à appliquer les lames de verre contre le tube polarimétrique avec de l'anhydride phosphorique maintenu par un anneau de caoutchouc.

L'orifice de visée de ces calottes était recouvert d'un verre très mince collé à la cire; de cette façon aucune buée ne se formait sur le tube polarimétrique en contact avec de l'air sec, mais le givre se déposait sur l'extérieur du verre mince que l'un des expérimentateurs nettoyait au moment des visées. Les températures inférieures à -21° s'obtenaient, soit en faisant le vide au-dessus du chlorure de méthyle, soit en introduisant dans l'espace annulaire une dissolution de neige carbonique dans le chlorure de méthyle. Dans deux expériences distinctes, nous avons obtenu, vers -40° , des déviations à gauche, à très basses températures. Dans l'une d'elles nous avons pu lire successivement $-6'$, puis $-4'$, puis $-4'$.

À la température de -4° , ce corps reprenait la valeur antérieurement observée.

Voici le tableau qui donne les résultats relatifs à trois corps types : L'oxyde d'isobutyle-isoamyle présente un pouvoir rotatoire qui augmente avec la température dans les limites de nos expériences. L'oxyde de di-isoamyle paraît présenter un maximum

de déviation vers 90° . L'oxyde de méthylamyle aurait un minimum de déviation vers -20° .

	TEMPÉRATURES VERS					
	-40°	-21°	-4°	$+13^\circ$	$+40^\circ$	$+100^\circ$
Oxyde d'isobutylamyle..	$-0^\circ 6'$	$+0^\circ 4'$	$+0^\circ 11'$	$+0^\circ 13'$	$+0^\circ 15'$	»
Oxyde de diisoamyle..	?	$+0^\circ 21'$	$+0^\circ 35'$	$+0^\circ 42'$	$+1^\circ 03'$	$+1^\circ 16'$
Oxyde de méthylamyle.	$+1^\circ 4'$	$+0^\circ 10'$	$+0^\circ 12'$	$+0^\circ 20'$	$+0^\circ 28'$	»

On voit par ces exemples, empruntés à des corps qui ont servi à l'établissement du produit d'asymétrie, que la structure chimique ne paraît pas être le facteur prépondérant dans la valeur, ni même dans le signe du pouvoir rotatoire.

ERRATUM. — Dans mon mémoire inséré au *Bulletin* (présent tome, p. 87), il existe une faute d'impression : dans la figure 2 pour l'un seulement des triangles ABE, les lettres B et E doivent être transposées; au lieu de ABE, il faut lire AEB.

N° 40. — Sur l'inuline, la pseudo-inuline et l'inulénine;
par M. TANRET.

Depuis la découverte de l'inuline par V. Rose en 1805, les procédés de préparation de ce corps ont peu varié au fond. Ils reposent tous sur son peu de solubilité dans l'eau froide et consistent, pour la plupart, à provoquer son dépôt, soit par le froid, soit par l'alcool, de ses solutions aqueuses plus ou moins déféquées. On la soumet ensuite à une série de redissolutions et de précipitations répétées jusqu'à ce qu'on arrive à l'avoir blanche. Mais le produit ainsi obtenu est, malgré son apparence, loin d'être pur et toujours identique à lui-même. On conçoit, en effet, que d'autres corps que l'inuline, également blancs et peu solubles, puissent se déposer en même temps qu'elle et la souiller. Et c'est bien ce qui ressort de la divergence des auteurs à son sujet : les uns, comme MM. Ferrouillat et Savigny, par exemple, admettant que l'inuline est différente selon son origine, l'inuline de dahlia leur ayant donné $\alpha = -26^\circ$ comme à Bouchardat, et celle d'année $\alpha = -32^\circ$; tandis que d'autres, comme MM. Lescœur et Morelle, veulent qu'il n'y ait qu'une seule inuline dont le pouvoir rotatoire varierait entre $\alpha_p -35^\circ$ et $\alpha_p -37^\circ$.

A la suite de recherches sur les principes hydrocarbonés du topinambour, je remarquai que le produit que j'obtenais comme

inuline avait un pouvoir rotatoire qui, selon son mode de préparation, allait de $\alpha_D = -31^\circ$ à $\alpha_D = -35^\circ$. Evidemment j'avais affaire à un mélange de divers corps. J'ai réussi, en effet, à isoler de l'inuline deux principes voisins, mais bien distincts. Poussant plus loin mes investigations, je les ai recherchés dans l'aunée (*Inula helenium*), l'ancienne matière première de l'inuline, et les y ai également rencontrés, ce qui rend ainsi leur présence bien probable partout où l'inuline a été signalée. Pour rappeler leur communauté d'origine avec l'inuline, je les appellerai *pseudo-inuline* et *inuléine*.

En même temps que leur étude, j'exposerai la méthode qui m'a donné l'inuline à l'état de pureté.

Préparation. — La séparation de l'inuline de ses deux congénères, et de ceux-ci l'un de l'autre repose sur la solubilité différente de leurs composés barytiques en présence d'eau de baryte en excès.

Les tubercules de topinambour récoltés en septembre ou octobre sont rapés, la pulpe exprimée et le jus déféqué à chaud par un dixième environ d'extrait de Saturne (1). Dans la liqueur refroidie on élimine l'excès de Pb par de l'acide sulfurique étendu, puis on verse une solution concentrée et chaude d'eau de baryte tant qu'il se forme un précipité. On en obtiendra un second en additionnant les liqueurs du cinquième de leur volume d'alcool à 80°. On pourra traiter selon les cas, les deux précipités ensemble ou séparément; dans le premier précipité domine l'inuline, dans l'autre la pseudo-inuline et l'inuléine. Ces précipités donc sont lavés à l'eau de baryte froide, dissous dans 6 à 8 fois leur poids d'eau chaude et décomposés par CO_2 , puis la liqueur est additionnée d'un grand excès d'eau de baryte froide. Il se forme un abondant précipité barytique (A) très riche en inuline mais contenant encore plus ou moins des deux autres corps voisins. Quant à l'eau-mère, elle renferme ceux-ci, plus une petite quantité du composé barytique d'inuline. On l'additionne successivement d'alcool faible en séparant les précipités. On les décompose par CO_2 et on met de côté les liqueurs (B) qui ne précipitent pas par l'eau de baryte froide (2). Celles qui précipitent contenant encore de l'inuline rentreront ultérieurement en traitement.

On traite ainsi le précipité A jusqu'à ce qu'il ne fournisse plus de liqueurs B. Amené à ce point, il n'est plus constitué que par de l'inulate de baryte. On le dissout dans l'eau chaude et on le

(1) L'aunée sèche du commerce a été traitée par décoction.

(2) Si la liqueur a une densité supérieure à 1,025 on doit l'y ramener par addition d'eau. On verra plus loin pourquoi.

décompose par CO_2 , puis la solution est bouillie, filtrée et agitée avec un peu de noir parfaitement lavé, qui enlève presque complètement le restant de baryte qui la souillait. Après filtration, on l'additionne du tiers de son volume d'alcool à 95° . L'*inuline* n tarde pas à se déposer pure. Pour la recueillir, on la jette sur un filtre, on la lave d'abord avec de l'alcool à 60° , puis avec de l'alcool à 95° ; après l'avoir goûtée on la fait sécher étalée sur des assiettes à l'air ou mieux sur l'acide sulfurique.

D'autre part, les liqueurs B sont évaporées à siccité au bain-marie et le résidu dissous dans de l'eau de baryte froide, préparée avec de la baryte très pure. Une nouvelle effusion d'eau de baryte donne un précipité qu'un excès redissoudrait, ce qu'il faut éviter. Ce précipité, traité par CO_2 comme pour l'*inuline*, donne une solution qui, mélangée à son volume d'alcool à 95° , dépose du jour au lendemain de la *pseudo-inuline*.

Enfin l'eau de baryte où s'est formé le dernier précipité de baryte et de pseudo-*inuline*, sera à son tour traité par CO_2 . (A défaut de baryte pure, on précipitera cette eau-mère par l'alcool et on opérera sur le précipité obtenu). Après filtration on évapore à siccité. Le résidu sera constitué par de l'*inulénine* mêlée encore d'un peu de pseudo-*inuline*, dont il est très difficile de la séparer complètement. On y arrive néanmoins en reprenant le résidu par 10 fois son poids d'eau froide. Après vingt-quatre heures, on sépare par filtration la pseudo-*inuline* restée indissoute. L'*inulénine* déjà plus pure est ensuite dissoute dans 10 fois son poids d'alcool à 30° bouillant et ajoutant un peu de noir lavé, s'il est nécessaire, on filtre chaud. Dès qu'au bout de peu de temps la liqueur aura commencé à déposer, on la filtrera et on laissera le dépôt continuer. On filtrera encore jusqu'à ce que le dépôt desséché arrive à se dissoudre à froid dans quelques parties d'eau distillée. La pseudo-*inuline* sera alors passée dans les dépôts et l'alcool ne contiendra plus que l'*inulénine*. On pourra maintenant ajouter un volume d'alcool à 90° pour activer la précipitation de l'*inulénine*. On la lavera d'abord à l'alcool à 50° puis avec de l'alcool à 95° et on la desséchera sur l'acide sulfurique.

PSEUDO-INULINE. — La pseudo-*inuline* se dépose de ses solutions aqueuses en granules irréguliers de $0^{\text{mm}},0005$ à $0^{\text{mm}},002$ et de ses solutions alcooliques en globules assez réguliers qui atteignent $0^{\text{mm}},008$ et d'autant plus gros que la solution est plus riche en alcool. En se desséchant, elle s'agglomère en masses cornées et transparentes quand elle provient de ses solutions aqueuses ou faiblement alcooliques, tandis que si, avant d'être mise à sécher à

l'air ou mieux sur l'acide sulfurique, elle a été déshydratée par un lavage convenable à l'alcool fort, elle se présente sous forme pulvérulente blanche et mate comme de l'amidon.

Propriétés. — La pseudo-inuline est très soluble à chaud dans l'eau et l'alcool faible. A froid elle se dissout dans 350 à 400 parties d'eau. Elle est insoluble dans l'alcool froid. Elle fond vers 175° en se décomposant en partie.

Les globules de pseudo-inuline agissent à peine sur la lumière polarisée. La pseudo-inuline est lévogyre; séchée à 100°, elle a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -32^\circ, 2$,

$$(p = 1^{\text{er}}, 195; v = 18^{\text{cc}}, 5; a = 4^\circ, 16).$$

Sous l'action des acides étendus, ce pouvoir rotatoire s'élève à $-85^\circ, 6$ (55 minutes à 100° avec 2 0/0 d'acide sulfurique, ou 15 minutes avec 5 0/0 d'HCl). En chauffant la pseudo-inuline 30 minutes avec une solution aqueuse à 5 0/0 d'acide acétique, son pouvoir rotatoire est monté à $-80^\circ, 96$. Le mélange sucré obtenu par l'action des acides faibles sur la pseudo-inuline, m'a donné avec la plus grande facilité, au moyen de la chaux, du lévulose cristallisé et de l'eau-mère de lévulosate calcaire traitée par CO_2 , il a été retiré du sucre à $\alpha_D = -8^\circ, 9$. En traitant de nouveau par la chaux la solution à 1/15 de ce dernier, on a obtenu du lévulose et un sucre tournant à droite de 10° . Celui-ci, lavé à l'alcool absolu froid a été ensuite épuisé par l'alcool absolu bouillant. Cette dernière solution évaporée puis reprise par une très petite quantité d'eau s'est prise à la longue en une masse mamelonnée de cristaux de glucose.

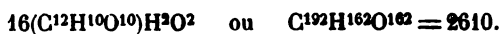
Composition. — La pseudo-inuline desséchée à 130° m'a donné à l'analyse :

C.....	43,94	44
H.....	6,32	6,30
I. Matière.....		0 ^{gr} ,409
CO ²		0,659
H ² O ²		0,233
II. Matière.....		0,407
CO ²		0,657
H ² O ²		0,231

D'autre part l'essai cryoscopique par la méthode de Raoult m'a donné pour poids moléculaire 2538

$$(P = 13^{\text{er}}, 72; C = 0^\circ, 10).$$

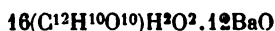
On peut donc assigner à la pseudo-inuline desséchée à 130° la formule



Elle exige :

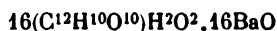
C.....	44,13
H.....	6,20

Réactions. — La pseudo-inuline ne réduit pas la liqueur de Fehling. L'eau de baryte froide dissout d'abord la pseudo-inuline, puis un excès donne un précipité qui répond à la formule



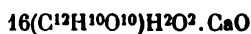
(Obtenu pour 2^{gr},56 de pseudo-inuline 1^{gr},176; BaOCO² 0^{gr},912 BaO d'où BaO 26.20 0/0; calculé 26,02).

Ce précipité ne se produit que dans les solutions contenant plus de 3 0/0 de pseudo-inuline. Ce précipité est beaucoup plus soluble que celui que forme l'inuline : en effet une solution d'inuline à 1/600 précipite encore nettement par l'eau de baryte froide. La solution barytique de pseudo-inuline précipite par une légère addition d'alcool. On a alors le composé



(Obtenu pour 4^{gr},46 de pseudo-inuline 2^{gr},757; BaOCO² 2^{gr},13 BaO d'où BaO 32.20 0/0; calculé 32,91).

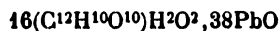
Une solution de pseudo-inuline saturée de chaux a donné par l'alcool le composé



(Matière séchée sur la chaux vive puis rapidement à l'étuve 0^{gr},795; CaOCO² 0^{gr},217; 0^{gr},121 CaO; trouvé CaO 13.21 0/0; calculé 14,65).

La pseudo-inuline se dissout dans les alcalis d'où elle peut être retirée par neutralisation de la solution.

Elle ne précipite ni par l'acétate neutre, ni par l'acétate basique de plomb, mais une addition d'ammoniaque en excès précipite le composé



(Matière 1^{gr},374; obtenu PbSO⁴ 0^{gr},847; d'où PbO 61.64 0/0; calculé 61,88).

L'analyse de ce sel m'amène ici à faire une remarque. On a souvent reproché aux sels organiques de plomb obtenus avec l'acétate

de plomb ammoniacal de ne pas être d'une composition constante. Pour ne citer que ceux d'inuline, par exemple, les auteurs qui m'ont précédé ont trouvé qu'ils contiennent de 44 à 62 0/0 de PbO . Or, il est de toute évidence que ces sels ne se forment qu'en liqueur fortement ammoniacale, on les dissocie si on les lave à l'eau distillée. C'est donc à l'eau chargée d'ammoniaque à 10 0/0 au moins qu'il faut laver leurs précipités, moyennant quoi on les obtiendra toujours avec la même composition.

Inulénine. — Comme l'inuline et la pseudo-inuline, l'inulénine doit être lavée à l'alcool fort si on ne veut pas que par la dessiccation elle se prenne en une masse gommeuse. C'est un produit parfaitement cristallisé. Le microscope la montre formée de fines aiguilles d'environ 0^m,009 réunies en étoiles à 6 rayons ou maclées deux à deux à 60°, quand elle s'est séparée lentement de ses solutions, et en cristaux plus confus mais plus gros quand la cristallisation a été rapide. Ils agissent sur la lumière polarisée, qu'à l'extinction ils laissent passer parallèlement à l'axe. C'est sans doute à ses cristaux réunis en boule que sont dus les sphérocristaux d'inuline qu'on voit au microscope dans les coupes de dahlia macérées dans l'alcool.

Quand elle contient encore une petite quantité de pseudo-inuline elle se dépose de sa solution dans l'alcool à 30° chaud en gros bâtonnets arrondis et de sa solution aqueuse en boules hérissées d'aiguilles.

Séchée à 100° l'inulénine se dissout dans quelques parties d'eau froide, puis en s'hydratant elle recristallise et la solution n'en retient plus que 1/8 de son poids. Elle se dissout dans 35 parties d'alcool froid et dans 245 parties d'alcool à 50°.

L'inulénine est lévogyre, son pouvoir rotatoire $a_D = -29,6$

1° P 1^{er}, 277; v 19°; $a = 4^\circ$; d'où $a_D = 29,75$

2° P 1^{er}, 037; v 17°; $a = 3^\circ, 60$; d'où $a_D = 29,58$

Ce pouvoir rotatoire s'est élevé à $a_D = 79,18$ en chauffant l'inulénine pendant 30 minutes à 100° avec de l'eau contenant 5 0/0 d'acide acétique et à $a_D = -83,6$ en solution avec 2 0/0 d'acide sulfurique pendant 55 minutes à 100°.

Composition. — L'inulénine séchée à 120° a donné à l'analyse

	I.	II.
C.	43,44	43,34
H.	6,50	6,53

I. Matière.....	0 ^{gr} ,343
CO ²	0,546
H ² O ²	0,201
II. Matière.....	0,329
CO ²	0,523
H ² O ²	0,194

L'essai cryoscopique ayant donné un abaissement de 0°,1625 pour une solution à 14,4 0/0 (moyenne de 2 lectures 3,50 et 3 en vingtièmes de degré) on aurait pour poids moléculaire 1645. On peut donc assigner à l'inulénine la formule

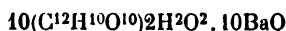


Elle exige :

C.....	43,47
H.....	6,28

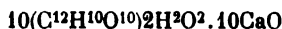
Réactions. — Comme la pseudo-inuline, l'inulénine ne réduit pas la liqueur de Fehling.

L'eau de baryte froide la dissout sans qu'une nouvelle affusion la précipite. Mais l'eau de baryte concentrée et tiède la précipite. L'alcool faible précipite de sa solution barytique le composé



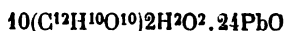
(Matière 0^{gr},699; obtenu BaSO⁴ 0^{gr},312; 0^{gr},203 BaO
d'où BaO 29.04 0/0; calculé 31,59).

Le composé calcaire répond à la formule



(Matière 0^{gr},895; obtenu CaSO⁴ 0^{gr},314; 0^{gr},429 CaO
d'où CaO 14.41 0/0; calculé 14,46).

Le composé plombique formé par AzH³ dans une solution d'inulénine additionnée d'acétate de plomb a donné à l'analyse 62.5 PbO 0,0 ce qui conduit à la formule



qui correspond à celle du composé de pseudo-inulénine.

Matière 1^{gr},547; obtenu PbSO⁴ 0^{gr},311; 0^{gr},964 PbO
d'où PbO 62.5 0/0; calculé 61,77.

L'état de pureté auquel j'ai réussi à amener l'inuline exige une

revision des propriétés de ce corps qu'on n'avait guère obtenu jusqu'ici qu'à l'état de mélange. Je donnerai prochainement ce travail et ferai connaître ensuite les relations des corps inuliques avec les principes hydrocarbonés qui les accompagnent dans le topinambour.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Préparation de l'acide gynocardique; A. PETIT [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. 26, p. 445]. — On saponifie l'huile de chaulmoogra en la chauffant avec de la lessive de soude; on précipite le savon par le chlorure de sodium, on le lave à l'eau froide, puis on le décompose par l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu et bouillant. Les acides gras se déposent par le refroidissement. On les dissout à chaud dans l'alcool à 70°, dans la proportion d'un litre d'alcool pour 100 grammes d'acides : les acides cristallisent par refroidissement, à l'exception de l'acide gynocardique qui reste en dissolution. On n'a plus qu'à filtrer et à distiller la liqueur alcoolique pour obtenir l'acide gynocardique fusible à 29°.

AD. F.

Nouveau système des poids atomiques, fondé en partie sur la détermination directe des poids moléculaires; A. LEDUC (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 383). — On a vu, dans des notes précédentes, que l'auteur a repris l'étude physique des principaux gaz : oxygène, azote, hydrogène. De l'ensemble de ces recherches, on peut déduire avec précision les poids moléculaires et par suite les poids atomiques de ces corps simples. Il va de soi que, par le calcul, on pourra également connaître le poids atomique d'autres corps. Ainsi, dans l'azotate d'argent, on admet $\frac{\text{Ag}}{\text{AzO}^3} = 1,7395$. Comme d'après ces expériences $\text{AzO}^3 = 61.61$, on en déduit $\text{Ag} = 107.17$, Reportant ce nombre dans les résultats

obtenus par Stas, on aura $Cl=35.21$ au lieu de 35.457 . De même pour le brome, l'iode, etc...

Voici le tableau résumant ces recherches.

	POIDS atomique.	DENSITÉ PAR RAPPORT à l'air.		VOLUME moléculaire dans les conditions normales.	POINT critique.
		observée.	théorique.		
Hydrogène.....	Base = 1	0,06947	0,06958	1,0017	»
Azote.....	14,97	0,9720	0,9730	1,0001	-146°
Oxygène.....	15,88	1,1050	1,1049	Base = 1	-118
Chlore.....	35,21	*2,45	2,4500	?	+141
Brome.....	79,30	»	»	»	»
Iode.....	125,96	»	»	»	»
Carbone.....	11,916	»	»	»	»
Argent.....	107,17	»	»	»	»
Oxyde de carbone....	»	0,9670	0,9670	1,0001	-141
Bioxyde d'azote.....	»	1,0387	1,0385	0,9999	-93,5
Formène.....	»	*0,558	0,5537	?	-82
Éthylène.....	»	*0,971	0,9683	0,9973	+ 1
Acide carbonique....	»	*1,529	1,5195	0,9039	+ 31
Protoxyde d'azote....	»	*1,527	1,5245	0,9985	+ 35
Acide chlorhydrique..	»	{ *1,278 *1,247 }	1,2597	{ 0,9874 » }	{ ? + 52 }
Cyanogène.....	»	*1,806	1,8011	0,9974	+134
Gaz ammoniac.....	»	*0,596	0,5904	0,9907	+130
Alcool.....	»	lim. *1,550	1,5903	»	»
Vapeur d'eau.....	»	lim. *0,620	0,6220	»	»

Les densités marquées d'un astérisque sont empruntées à divers auteurs. Les volumes moléculaires correspondants sont calculés d'après ces densités.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 MARS 1893.

Présidence de M. A. COMBES.

Sont présentés comme membres de la Société :

M. Emile BRANCOVICI, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER ;

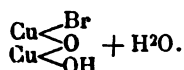
M. Paul WEHRING, 8, rue Gambetta, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER ;

M. Emile CHARBONNIER, 12, quai Choiseul, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER ;

M. André WAHL, 100, rue Charles III, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. TANRET a pu isoler dans l'inuline retirée soit de l'aunée, soit des topinambours plusieurs principes immédiats voisins, la *pseudo-inuline* et l'inulénine, grâce aux propriétés diverses de leurs composés barytiques. L'inuline et la pseudo-inuline sont amorphes tandis que l'inulénine est cristallisée.

M. DUPONT communique au nom de M. Jansen et au sien une note sur un oxybromure de cuivre $3\text{CuO} \cdot \text{CuBr}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ obtenu en chauffant à 225° une solution de bromure cuivrique. Cet oxybromure cristallise en lamelles biseautées orthorhombiques comme l'oxychlorure correspondant ou *atacamite*. Il propose pour formule de constitution de ce composé



M. GRÉHANT présente à la Société et fait fonctionner un grisoumètre de M. Coquillion qu'il a modifié de la manière suivante : une ampoule de verre du volume de 20 centimètres cubes environ est traversée par un fil de platine enroulé en spirale terminé au dehors

par deux boutons de platine soudés dans le verre; au-dessus de l'ampoule se trouve un robinet de verre et au-dessous un long tube étroit comprenant 80 divisions d'égal volume; on fait passer dans cet instrument un centimètre cube de formène pur et de l'air, et on porte le fil au rouge un grand nombre de fois par un courant de 10 ampères, la réduction qui devient invariable est égale à 18 divisions.

Si l'on compose un mélange d'air et de formène à 1 0/0, on observe une réduction de 4 divisions; pour un mélange à 1/1000, une diminution de volume de 0,4.

Le grisoumètre qui est un eudiomètre sensibilisé a été appliqué par M. Gréhan à la recherche de l'oxyde de carbone dans l'air effectuée d'abord à l'aide d'un animal vivant; le sang d'un oiseau placé dans une atmosphère contenant 1/1000 d'oxyde de carbone absorbe en une demi-heure 5^{cc},5 de gaz toxique que l'on dégage dans le vide à l'aide de l'acide acétique et de la pompe à mercure.

Dans une atmosphère à 1/1000 on retire du sang 0^{cc},55 du même gaz qu'il est très facile de doser à l'aide du grisoumètre.

M. Gréhan démontre que dans le four électrique de M. Ducretet, il se dégage beaucoup d'oxyde de carbone qui, introduit dans les poumons d'un oiseau, en détermine la mort, 100 centimètres cubes de sang qui ne pouvaient plus absorber que 7^{cc},1 d'oxygène, renfermaient 11^{cc},9 d'oxyde de carbone.

M. COLSON envoie un mémoire relatif à la stéréochimie de l'acide tartrique.

M. FRIEDEL, à propos de cette note, pense qu'il est inutile de prolonger une discussion dans laquelle il n'est intervenu que pour rétablir des principes qui lui paraissaient avoir été méconnus. C'est à l'étude des faits de trancher la question en dernier ressort.

M. LEBEL, présente, de la part de M. FÉRY, un réfractomètre composé d'un micromètre, d'une lunette servant de viseur et d'une cuve mobile ayant la forme d'un prisme et dont les parois sont formées de deux segments de lentilles destinées à compenser la déviation imprimée par le prisme liquide. Il indique les résultats obtenus par M. Féry sur les variations des indices de réfraction dans les mélanges d'acides et de bases. Cette méthode a permis également d'étudier les variations d'indice des divers hydrates d'acide sulfurique et d'acide acétique.

MM. E. DUCRETET et L. LEJEUNE présentent à la Société le *creuset électrique* qu'ils ont créé en vue des recherches et des *essais de*

laboratoire. Le premier type qu'ils ont fait connaître en 1892 était vertical ; il dérivait du *four électrique de Siemens*.

Le modèle actuel de MM. E. Ducretet et L. Lejeune est à charbons obliques mobiles dans leur monture métallique. Comme dans le premier type, l'ensemble forme un *espace clos à parois réfractaires recevant le creuset mobile* ; des conduits servent à la circulation des gaz et à l'introduction des matières soumises à l'action électrothermique de l'arc électrique.

Ces phénomènes peuvent être directement observés, les parois du creuset électrique étant avec ouvertures garnies de mica.

Le *creuset mobile* peut être déplacé de l'extérieur de l'appareil au gré de l'opérateur ; suivant les matières à réduire, il est en chaux, magnésie, plombagine, charbon, ou en simple terre réfractaire ; il peut être métallique.

L'arc qui jaillit entre les deux charbons est transformé, à distance en une flamme allongée *formant chalumeau électrique*, par l'action directrice d'un aimant placé à côté de l'appareil ; on peut ainsi diriger l'arc sur la matière contenue dans le creuset mobile et l'amener graduellement au maximum de température. MM. E. Ducretet et L. Lejeune donnent ainsi une application nouvelle à un phénomène connu, déjà utilisé par Jamin dans sa lampe électrique.

Le petit modèle, avec un courant de 12 ampères et 55 volts, permet la réduction d'oxydes et la fusion des métaux les plus réfractaires en quantité plus que suffisante pour leur analyse chimique ou spectrale. Toutes les expériences classiques et essais de laboratoire qui exigent une température élevée peuvent être réalisés avec ce creuset électrique. La solubilité du carbone dans la fonte ou le fer liquéfié est aisément démontrée.

M. Moissan, par ses remarquables expériences, a montré le parti que les chimistes et les industriels peuvent tirer en appliquant la méthode électrothermique.

Récemment, avec l'appareil de MM. E. Ducretet et L. Lejeune, M. Joly, à l'Ecole normale supérieure, a pu amener à l'état métallique, sans oxydation, les métaux les plus réfractaires de la famille du platine, en les soumettant *en vase clos*, en présence de gaz convenables, à la température très élevée que donne l'arc électrique ; cette température, déterminée par M. Violle, serait de 3500° C.

M. HANNOT donne sa démission de secrétaire général, l'état de sa santé ne lui permettant pas de consacrer à ces fonctions le temps

qui leur serait nécessaire. L'élection du nouveau secrétaire général aura lieu dans une prochaine séance.

SÉANCE DU 24 MARS 1893.

Présidence de M. COMBES.

Sont nommés membres :

MM. E. BRANCOVICI, WEHRING, CHARBONNIER, WAHL.

Est proposé comme membre :

M. Henri STOKES, professeur à l'Université, Chicago, E. U., présenté par MM. LENGFELD et HANRIOT.

M. LAUTH dépose un pli cacheté.

M. GRINER dépose un pli cacheté.

M. le Président annonce que la Société de physique aura son exposition annuelle le mercredi 5 avril, à 8 heures du soir ; un certain nombre de cartes sont mises à la disposition des membres de la Société chimique.

M. HANRIOT annonce que M. Tiemann offre à la Société un grand nombre de portraits de W. Hofmann. Ils seront distribués dans le numéro du 5 avril avec une notice de M. Maquenne.

M. TANRET a soumis à une nouvelle étude l'inuline purifiée par la méthode qu'il a indiquée précédemment. Sa densité est 1,544 à l'état anhydre ; son pouvoir rotatoire, $\alpha_D = -39^{\circ},5$; elle ne colore pas l'iode. Il admet qu'elle a pour formule $[6C^6H^{10}O^5.H^2O]^5$. Son point de fusion est 178° .

M. TANRET a examiné le lévulose retiré de la pseudo-inuline et a constaté son identité avec celui provenant du sucre interverti. Les chiffres qu'il a obtenus concordent exactement avec ceux que donne la formule de M. Jungfleisch.

L'inuline, saccharifiée par l'acide acétique à 15 0/0, donne un mélange sucré à $a_D = -81,3$.

M. BÉCHAMP, à propos de la communication de M. Tanret, rappelle qu'en 1877 il a communiqué, au Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, au Havre, un travail

sur l'inuline, extraite des tubercules de *Dahlia*, qui lui a permis de rectifier certains points de l'histoire de cette substance en y ajoutant quelques faits nouveaux. Or, sur plusieurs points, les résultats qu'il a obtenus ne concordent pas absolument avec ceux de M. Tanret, concernant l'inuline extraite de végétaux différents.

L'inuline existe en solution parfaite dans le suc exprimé des tubercules de *Dahlia*, ce que Bouchardat avait déjà observé en 1847; elle en cristallise, en quelque sorte, peu à peu, sous la forme de granulations moléculaires très fines que l'on purifie en la dissolvant dans l'eau entre 60 et 70°, filtrant la solution, d'où elle se dépose peu à peu. L'inuline ainsi purifiée, en évitant de dépasser cette température, possède la composition que lui avait trouvée Mulder, savoir : $C^6H^{10}O^5$.

L'inuline pure se dissout dans l'eau vers 70° en formant une solution parfaite, dépourvue de viscosité. Cette solution évaporée à une basse température, laisse un résidu non gommeux. Son pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_j = -42^\circ, 3.$$

Son point de fusion, lorsqu'on la chauffe brusquement, par petites masses, est situé entre 230 et 235°.

Elle ne réduit pas le réactif cupropotassique, contrairement à ce que l'on avait cru.

Sous l'influence ménagée de l'eau à l'ébullition ou en présence de l'acide sulfurique étendu, l'inuline est modifiée dans sa solubilité : il se forme de l'inuline soluble à froid dont le pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_j = -42^\circ, 3,$$

et qui reste sous forme gommeuse par l'évaporation de sa solution et une substance qui est à l'inuline ce que la dextrine est à la fécule, la *lévuline*, dont le pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]_j = -52^\circ, 3,$$

La *lévuline*, dans certaines conditions, cristallise en fines aiguilles; elle est fusible à 210°, lorsqu'on la chauffe brusquement par petites masses.

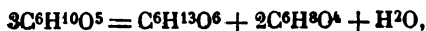
La diastase (ce que Bouchardat avait déjà constaté), la sialozymase et la zythozymase, sont sans action sur les solutions d'inuline.

L'inuline chauffée à 154° environ, au bain d'huile, perd de l'eau et entre en fusion, ce que l'on savait. Le résultat est un produit soluble dans l'eau, dont la plus grande partie est soluble dans

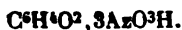
l'alcool. La partie soluble dans l'alcool est un sucre lévogyre, que la levure fait fermenter, et un produit incristallisable ne fermentant pas, dont le pouvoir rotatoire à droite est

$$[\alpha]_D = + 30^{\circ}, 3,$$

ce produit dextrogyre pourrait être l'*inulosane* formée selon l'équation :



Enfin M. Béchamp a réussi à obtenir le dérivé trinitrique de l'inuline :



substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, aisément fusible vers 30° , en dégageant des vapeurs rutilantes. Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est

$$[\alpha]_D = + 13^{\circ}, 67.$$

Ce travail sera continué.

M. GORGEU présente quelques observations sur un travail publié en 1864 par M. Antony Guyard dans le *Bulletin de la Société chimique*. Il croit que le mode de dosage du manganèse par le permanganate de potasse titré, dans les conditions indiquées par M. Guyard, ne doit être employé que lorsque, désirant opérer rapidement, on ne désire arriver dans la détermination du manganèse qu'à une approximation de 1 à 1,5 0/0. M. Gorgeu ajoute que pour effectuer la séparation du manganèse dans des solutions qui renferment en même temps que le métal des bases alcalines ou terreuses, on ne peut en aucun cas se servir des permanganates alcalins ainsi que le conseille M. Guyard. La raison qu'il en donne est que l'on trouve toujours, combinés au peroxyde de manganèse, plusieurs centièmes des bases préexistant dans la liqueur mère où s'est effectuée la précipitation. Enfin M. Gorgeu essaie de démontrer que les arguments sur lesquels s'appuie M. Guyard pour démontrer l'existence des permanganates et manganates de manganèse tri, tétra et pentabasiques, ne reposent que sur des faits mal observés ou dénués d'une valeur suffisante pour faire admettre que les acides permanganique et manganique, ordinairement monobasiques, puissent devenir aptes à jouer le rôle d'acides polybasiques à l'égard du protoxyde de manganèse seul.

M. CANNOR rappelle le procédé qu'il a indiqué pour le dosage du manganèse en le précipitant par l'eau oxygénée et l'ammoniaque; le

précipité a pour formule $Mn^{\circ}O^{11}$. M. Gorgeu ayant contesté ces résultats, M. Carnot les a vérifiés à nouveau et fait remarquer qu'il faut employer un grand excès d'eau oxygénée. Il a étudié l'influence que les sels étrangers peuvent exercer sur ce dosage.

M. THOMAS a repris l'étude des acides bromacryliques $CH.Br=CH-CO^{\circ}H$. Il a obtenu deux acides fondant l'un à 115° , donnant avec l'acide bromhydrique un acide dibromopropionique fusible à 71 et un acide fondant à 53° . Ce dernier chauffé à 150° . Il indique ensuite les formules stéréochimiques qu'il attribue à ces deux corps.

SÉANCE DU 14 AVRIL 1893.

Présidence de M. FRIEDEL.

Est nommé membre de la Société : M. H. STOKES.

M. LE PRÉSIDENT donne lecture d'un pli cacheté déposé, le 24 mars 1893, par M. Griner sur la synthèse de l'érythrite.

M. DE BOISSIEU dépose un pli cacheté.

M. LE PRÉSIDENT annonce que le conseil de la Société présente en première ligne M. Béhal, en seconde ligne M. Bigot, pour remplacer comme secrétaire général M. Hanriot, qui a donné sa démission pour cause de santé.

Il est procédé au vote pour cette élection.

Nombre de votants, 87.

M. Béhal obtient.....	76 voix.
M. Bigot —	10 —
Bulletin blanc.....	1

En conséquence, M. BÉHAL est nommé Secrétaire général de la Société chimique.

M. BÉHAL remercie la Société de l'honneur qu'elle vient de lui faire.

M. GENVRESSE a déterminé les chaleurs de combustion de quelques carbures substitués du benzène ; il a fixé la formule de constitution de quelques-uns de leurs dérivés chlorés.

M. WYROUBOFF rappelle qu'il a exposé à la Société, il y a de cela quelques mois, sa façon d'envisager les corps en solution. D'après cette manière de voir, les solutions et même les vapeurs contiendraient non des molécules chimiques, mais des particules infiniment plus complexes possédant une symétrie propre et des propriétés physiques qui dépendent de la symétrie. Cette hypothèse si contraire aux idées admises pour être acceptable, doit pouvoir se vérifier expérimentalement, et M. Wyrouboff en apporte une vérification nouvelle.

Les deux modifications de l'iodure de mercure se dissolvent en grande quantité dans l'iodure de méthylène, et leur courbe de solubilité monte avec une extrême rapidité ; si l'on refroidit une solution saturée aux environs du point d'ébullition de l'iodure de méthylène jusqu'à une température un peu supérieure à 150° , on obtient des cristaux *jaunes* ; en refroidissant davantage, vers 60° , on a des cristaux *rouges*. Or, à 150° , la couleur de la solution est franchement jaune ; elle est nettement rougeâtre à 60° . Les deux modifications se conservent donc en solution, et comme elles ne se distinguent entre elles que par la symétrie cristalline, il faut bien conclure que cette symétrie se conserve dans les particules dissoutes.

M. Wyrouboff cite aussi une ancienne et très remarquable expérience de Frankenheim. Lorsqu'on chauffe les deux modifications de l'iodure de mercure à une température bien inférieure au point de transformation, qui est à 130° environ, les deux variétés se subliment, l'une donnant des cristaux jaunes et l'autre des cristaux rouges. Les vapeurs dans les deux cas ne sont donc pas identiques et renferment des particules de symétries différentes.

On serait peut-être tenté d'attribuer ces phénomènes à une polymérisation ; mais on supprimerait ainsi arbitrairement, et au grand dommage de la clarté, la différence capitale qui existe entre le polymorphisme et l'isomérisie. L'un est, en effet, un phénomène physiquement réversible qui tient à la forme cristalline et disparaît avec elle ; l'autre, un phénomène non réversible qui tient à la constitution de la molécule chimique et persiste avec elle. La confusion entre les deux phénomènes nous amènerait à la nécessité d'admettre que la molécule chimique n'est pas la même dans l'aragonite et la calcite, dans le sulfate de nickel quadratique et le sulfate de nickel clinorhombique, ce qui serait une hypothèse contraire à tous les faits connus.

M. Wyrouboff fait remarquer aussi, à ce propos, que si les propriétés géométriques et optiques dépendaient de la forme de la

molécule chimique, les corps composés avec le tétraèdre du carbone asymétrique, qui n'a ni centre, ni plans, ni axes de symétrie, devraient être tous anorthiques ou pseudo-symétriques, ce qui n'est pas. On sait, en effet, que le sphénoèdre orthorhombique a trois axes de symétrie binaire, et l'hémiédrie holoaxe du système clinorhombique en possède un.

M. FRIEDEL fait remarquer, au sujet de l'intéressante communication de M. Wyruboff, que si ce savant renonce à appeler cristalline la molécule dissoute ou en vapeur, on est bien près de pouvoir s'entendre. Rien, en effet, ne s'oppose à ce que cette molécule soit, dans certains cas au moins, formée par le groupement de plusieurs molécules chimiques. Ce qu'il soutient, c'est que la molécule simple ou complexe possède une symétrie propre dont nous voyons une conséquence dans la forme cristallisée, et qui peut être telle que la solution ou la vapeur agissent sur la lumière polarisée. M. Wyruboff semble l'admettre pour des particules « infiniment complexes ». Ce que nous savons des solutions et des vapeurs paraît pourtant indiquer, pour les molécules qui y sont contenues, une complexité du même ordre.

L'observation faite sur l'iodure de mercure, qui peut se trouver à l'état de solution sous les deux modifications, rouge ou jaune, et qui peut même, d'après Frankenhein, se volatiliser à basse température avec conservation des deux mêmes modifications, peut d'ailleurs s'interpréter bien simplement de la manière ordinaire, en admettant soit un arrangement différent de deux molécules de poids égaux, soit une différence dans les poids moléculaires des deux iodures. C'est à l'expérience de trancher la question dans un sens ou dans l'autre.

M. Wyruboff tient à maintenir une distinction complète entre le polymorphisme et l'isomérisie, en considérant le premier comme un phénomène réversible dans lequel la molécule chimique est conservée telle quelle. Rien ne prouve qu'il en soit ainsi et que, par exemple, l'aragonite et la calcite aient la même molécule chimique ; l'aragonite pourrait avoir aux sommets de son réseau cristallisé des molécules formées par la réunion de $2\text{CO}^3\text{Ca}$, et la calcite des molécules formées de $3\text{CO}^3\text{Ca}$. Il est rationnel d'admettre que la symétrie du réseau a une relation simple avec celle de la molécule qui en constitue les sommets. Mais c'est là une simple hypothèse qui ne pourra être vérifiée que quand nous saurons déterminer les poids moléculaires des particules qui constituent des corps solides.

En ce qui concerne la conclusion que M. Wyruboff prétend tirer de l'existence du carbone asymétrique dans les corps ayant le pouvoir rotatoire, qui dans ce cas devraient, d'après lui, être tous anorthiques ou pseudo-symétriques, il paraît oublier que les molécules sommets du réseau cristallin ont, plus encore que les molécules dissoutes ou en vapeur, le droit d'être complexes, et que par conséquent la symétrie du réseau peut s'élever d'un ou de plusieurs degrés, car ce que nous voyons dans les corps pseudo-symétriques peut se produire, ainsi que nous sommes amenés à l'admettre dans beaucoup de cas, à l'intérieur de la molécule même, devenant alors inaccessible aux procédés optiques d'investigation.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 41. — Synthèse de l'érythrite; par M. GRINER (1).

Dans la suite de mes recherches sur les carbures non saturés, j'ai été amené à entreprendre l'étude d'un carbure, C^4H^6 , le 1.3-butadiène, qui est un des produits de réduction de l'érythrite par l'acide formique, ainsi que l'a montré Henninger et dont la synthèse a été réalisée par M. Berthelot.

J'ai constaté que la décomposition des formines de l'érythrite par la chaleur ne donne naissance qu'à un seul carbure, bouillant à $+ 1^\circ$ à la pression ordinaire et fixant directement le brome pour engendrer deux tétrabromures $C^4H^6Br^4$, l'un fusible à 116° , l'autre fusible 39° .

Par l'addition d'une quantité moitié moindre de brome, j'ai obtenu un bibromure liquide non saturé, $C^4H^6Br^2$, qui bout à $74-75^\circ$ sous 2 centimètres de mercure. Ce dernier, lentement, à la température ordinaire et rapidement (en quelques heures) à 100° se transforme en un corps solide fusible à $53-54^\circ$ (bouillant à $92-93^\circ$ sous $1^{mm},5$) et un liquide passant vers 70° sous 2 centimètres. Ces deux nouveaux bromures ont la même composition que celui qui leur a donné naissance. Le premier, qui se forme en plus grande abondance, a été chauffé à $120-125^\circ$ pendant huit heures avec un excès d'acétate d'argent et une petite quantité d'anhydride acétique.

(1) Pli cacheté déposé le 24 mars 1893 et ouvert le 14 avril 1893.

Cette opération m'a conduit à la diacétine d'un glycol non saturé, qui bout vers 110° sous 2 centimètres. Cette diacétine fixe 2-Br pour donner naissance à une dibromodiacétine, fondant à 87° et non identique à celle qui s'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur la dibromhydrine de l'érythrite et qui fond à 133-134°.

Ces deux dibromodiacétines, soumises séparément à l'action de l'acétate d'argent en présence d'anhydride acétique à 140-150°, durant 6 ou 7 heures, m'ont donné chacune le même produit, fusible à 85°, qui n'est autre que la tétracétine de l'érythrite naturelle et qui s'obtient aisément en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'érythrite en présence de chlorure de zinc.

En saponifiant à l'aide de l'eau de baryte, à la température de 100°, la tétracétine obtenue par la diacétine dibromée qui fond à 87° et qui dérive directement du carbure C^4H^6 , j'ai obtenu un composé qui fond à 118° et qui présente tous les caractères de l'érythrite naturelle.

D'autre part l'étude des parties les plus légères des huiles du gaz d'éclairage m'a montré que les portions qui passent entre 0 et 5° à la distillation renferment un carbure qui donne naissance par l'addition de brome aux deux tétrabromures $C^4H^6Br^4$ mentionnés plus haut. L'addition d'une quantité moindre de brome m'a également conduit à retirer le bibromure non saturé $C^4H^6Br^2$ fusible à 53-54°.

Du reste c'est un fait connu, d'après les recherches de MM. Henninger, Prunier, Ciamician et Magnaghi, Grimaux et Cloëz, que le carbure du goudron de houille donne le même tétrabromure que le crotonylène obtenu par Henninger avec l'érythrite et je n'ai fait que vérifier et compléter cette identification. C'est donc une synthèse totale de l'érythrite que j'ai réalisée.

Je m'occupe actuellement de faire de l'érythrite en partant directement des huiles du gaz d'éclairage, d'expliquer les isoméries d'ordre stéréochimique ainsi que les transformations moléculaires que j'ai observées dans le cours de mon travail et de remonter à l'érythrite racémique au moyen de ces mêmes bibromures non saturés, $C^4H^6Br^2$.

N° 42. — Sur quelques carbures substitués du benzène;
par M. P. GENVRESSE.

L'idée première de ce travail a été de comparer entre eux les deux propylbenzènes, et surtout de voir comment ils se comporteraient en présence du chlore à l'ébullition. Comme il se forme, dans la préparation de l'isopropylbenzène par la méthode de

MM. Friedel et Crafts, du diisopropylbenzène, j'ai cherché quel est celui qui se produit parmi les trois que prévoit la théorie ; j'ai ensuite entrepris l'étude de quelques propyltoluènes, et enfin j'ai déterminé la chaleur de combustion et de formation de ces différents carbures.

Propylbenzène $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^3$.

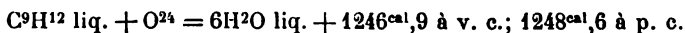
J'ai préparé ce corps par la méthode de M. Fittig, c'est-à-dire en traitant par du sodium un mélange équimoléculaire de benzène monobromé et de bromure de propyle en solution étherée.

Chaleur de combustion. — La chaleur de combustion de ce corps a été déterminée à l'aide de la bombe imaginée par M. Berthelot, qui a bien voulu m'autoriser à étudier dans son laboratoire, au point de vue thermochimique, tous les corps que j'avais obtenus. MM. Matignon et d'Aladern ont mis le plus grand empressement à m'initier aux méthodes aussi fécondes qu'ingénieuses de leur illustre maître.

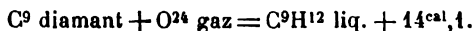
J'ai fait deux déterminations :

Elles ont donné pour 1 gramme : 10364 et 10423^{cal} ; moyenne 10393^{cal},5.

Soit pour la réaction :



On en déduit, formation depuis les éléments :



En étudiant, au point de vue calorimétrique, l'isopropylbenzène, je ferai la comparaison des résultats obtenus.

Action du chlore à chaud. — L'action du chlore sur le propylbenzène normal bouillant a été étudiée par M. G. Errera (*Gaz. chim.*, t. 14, p. 506). Il a ainsi obtenu un composé monochloré dans la chaîne latérale, dont il ne donne pas la formule de constitution, et qui, traité par la potasse alcoolique bouillante, se transforme en allylbenzène et acide chlorhydrique.

J'ai fait arriver du chlore bulle à bulle dans de la vapeur de propylbenzène, et cela est facile grâce au chlore liquide que l'on trouve actuellement dans le commerce. Un thermomètre plongeait dans la vapeur, qui se condensait à l'aide d'un réfrigérant ascendant. Je cessais l'opération lorsque le thermomètre indiquait 200°. Le produit ainsi obtenu, soumis à la distillation fractionnée, m'a donné un corps bouillant de 208 à 210° sous la pression ordinaire

et sans grande décomposition ; un peu d'acide chlorhydrique se dégageait au commencement de l'opération.

Dosage du chlore.

Matière.....		0,253
AgCl.....		0,237
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹¹ Cl.
Cl 0/0	23.05	22.97

Ce corps est liquide ; il ne pique pas les yeux ; il est insoluble dans l'eau ; sa densité est égale à 1,0687.

Pensant que peut-être il se conduirait comme le chlorure de benzyle en présence de l'eau à l'ébullition, soit seule, soit additionnée d'hydrate d'oxyde de plomb ou de carbonate de potasse, je l'ai traité pendant une vingtaine d'heures successivement par ces différents réactifs ; ils n'ont eu sur lui aucune action sensible ; desséché, son point d'ébullition n'avait pas changé et je n'obtenais pas de produit bouillant à une température plus élevée. Je l'ai alors traité en tubes scellés par une solution concentrée de carbonate de potasse, et j'ai chauffé pendant deux jours de 180 à 200° ; le produit desséché et redistillé a commencé à bouillir à 170° ; beaucoup de liquide a passé de 172 à 176° ; la température s'est alors élevée à peu près brusquement, et le reste a distillé de 205 à 206°.

J'ai redistillé le produit bouillant de 172 à 176° ; presque tout a passé de 173 à 175° ; c'était de l'allylbenzène que l'on désigne dans les ouvrages sous le nom d'allylbenzène α ; en effet, il fixe deux atomes de brome, et le corps ainsi obtenu, cristallisé et purifié, fond à 65° ; il distille dans le vide vers 200°.

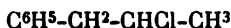
Le produit de l'opération précédente, qui distille de 205 à 206°, est un propylbenzène monochloré inattaquable, comme le démontre le dosage du chlore qu'il contient.

Matière.....		0,203
AgCl.....		0,180
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ Cl.
Cl 0/0	21.9	21.97

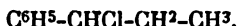
Ce corps n'est plus attaqué en tubes scellés par l'eau chargée de carbonate de potasse, du moins très sensiblement ; mais il l'est par la potasse alcoolique, en donnant encore de l'allylbenzène ; son chlore est donc également fixé dans la chaîne latérale. Pour

avoir une certitude de plus, je l'ai traité à l'ébullition par une solution alcaline de permanganate de potasse ; l'excès de permanganate ayant été détruit par l'alcool, le produit filtré et additionné d'acide chlorhydrique a laissé déposer de l'acide benzoïque, que j'ai reconnu à son point de fusion.

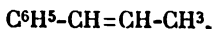
Je me trouvais donc en présence de deux propylbenzènes isomériques monochlorés dans la chaîne latérale ; je pense qu'il y a lieu de donner au premier la formule de constitution



et au second la suivante



En effet, ce dernier corps bout quelques degrés plus bas que le premier ; en outre, il est plus stable ; à l'ébullition, il n'éprouve aucune décomposition, et il ne se laisse pas attaquer par le carbonate de potasse ; la formule de l'allylbenzène étant



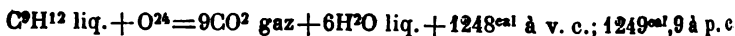
la formule de constitution de ces deux composés chlorés ne peut être que celle que je leur attribue.

Isopropylbenzène ou méthoéthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}=(\text{CH}^3)^2$.

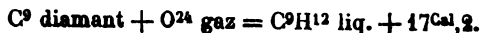
Pour préparer l'isopropylbenzène, j'ai employé la réaction trouvée par MM. Friedel et Crafts et qui avait été appliquée à l'isopropylbenzène par Silva (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 43, p. 317). Je dirai, en passant, que j'ai substitué au chlorure de propyle le bromure, parce que, pour un poids donné d'alcool propylique, le rendement, toutes proportions gardées, est bien supérieur pour le bromure que pour le chlorure. Dans cette préparation, j'ai retrouvé exactement tout ce qu'avait indiqué Silva.

Chaleur de combustion. — La chaleur de combustion de ce corps a été déterminée de la même manière que pour son isomère. J'ai fait deux déterminations :

Elles ont donné pour 1 gramme : 10414 et 10399^{cal} ; moyenne 1046^{cal},5. Soit pour la réaction :



On en déduit, formation depuis les éléments :



Si nous comparons ce résultat avec celui que nous avons obtenu pour le propylbenzène normal, qui est de 1248^{ca},92, nous trouvons qu'ils sont identiques, du moins à très peu de chose près. Nous verrons qu'il en est de même pour les deux propyltoluènes que nous avons étudiés.

Action du chlore. — L'action du chlore sur l'isopropylbenzène bouillant n'a pas été, du moins que je sache, étudiée jusqu'à présent. Je dois cependant signaler, que M. Beilstein indique que M. G. Errera aurait obtenu le composé $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} \text{COCH}^3 \\ \text{(CH}^3\text{)}^2 \end{smallmatrix}$ en faisant réagir sur l'acétate de potasse le corps $C^6H^5-CCl = (CH^3)^2$; mais il n'indique pas ce dernier composé au chapitre des dérivés chlorés substitués du benzène, le *Bulletin de la Société Chimique allemande* n'en fait point mention, et je n'ai pu me procurer la *Gazette chimique italienne*; je n'ai pas du reste retrouvé ce corps dans le cours de mes recherches.

J'ai opéré comme avec le propylbenzène normal. Après plusieurs rectifications successives, j'ai isolé un produit bouillant à 205-206° sous la pression ordinaire, en se décomposant un peu, et à 125° sous une pression de 20 millimètres; il se forme beaucoup de produits chlorés supérieurs.

Dosage du chlore.

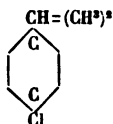
	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.
Matière	0,287	0,23725
AgCl	0,2465	0,214
Cl 0/0	22.8	22.6
Calculé pour $C^9H^{11}Cl$	22.97	„

Ce corps pique au moins aussi fortement les yeux que le chlorure de benzyle; sa densité est 1,0782.

Chauffé au réfrigérant ascendant, il n'est attaqué ni par l'eau seule, ni par l'eau additionnée d'hydrate d'oxyde de plomb ou de carbonate de potasse; chauffé à 200° en tubes scellés avec du carbonate de potasse en solution concentrée, il n'est pas non plus attaqué, et, desséché, il rebout à la même température.

J'ai voulu dès lors savoir si le produit que j'étudiais était chloré dans le noyau ou bien dans la chaîne latérale; en conséquence, je l'ai traité à chaud par une solution alcaline de permanganate de potasse; l'excès de permanganate ayant été détruit par l'alcool, la solution ayant été filtrée et traitée par l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu de l'acide benzoïque monochloré en position para que j'ai

déterminé par son point de fusion. La formule de constitution de l'isopropylbenzène monochloré que j'ai obtenu est donc



En résumé, le chlore ne se comporte pas avec l'isopropylbenzène comme avec le propylbenzène normal ; il se forme un composé chloré dans le noyau, ce qui n'a pas lieu avec le propylbenzène normal, et s'il se produit un propylbenzène monochloré dans la chaîne latérale, il doit se décomposer au fur et à mesure en corps non saturé et en acide chlorhydrique qui se dégage, et il se formerait ensuite par addition d'autres composés plus chlorés, que j'ai du reste obtenus en assez grandes quantités, mais que je n'ai pu isoler les uns des autres, les différentes analyses que j'ai faites à ce sujet m'ayant toujours montré que j'avais affaire à un mélange.

En voici, du reste, une entr'autres ; il s'agit d'un corps piquant les yeux et bouillant à 150° sous une pression de 20 millimètres :

Dosage du chlore.

Matière.....	0,3365 ^{gr}
AgCl.....	0,5675
Cl 0/0.....	41.72
Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ Cl ²	36.5
Calculé pour C ⁹ H ⁹ Cl ³	47.65

Diisopropylbenzène ou biméthoéthylbenzène 1.3



En préparant l'isopropylbenzène, j'ai obtenu, comme je l'ai déjà dit, et comme l'avait du reste trouvé Silva, du diisopropylbenzène bouillant de 203 à 205° sous la pression de 766 millimètres.

M. Beilstein indique que le second groupe isopropyle est en position para ; Silva ne s'est point occupé de cette question.

J'ai traité le corps par une solution alcaline de permanganate de potasse, en opérant comme pour les propylbenzènes chlorés ; j'ai obtenu un corps soluble dans l'eau, fondant au-dessus de 300° ; c'était de l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique étant, comme on le sait, insoluble et ne fondant pas.

PROPYLTOLUÈNES.

Silva a traité le chlorure d'isopropyle par le toluène en présence du chlorure d'aluminium ; il a obtenu un corps bouillant de 172 à 174° sous la pression ordinaire ; il a répété la même opération en substituant au chlorure d'isopropyle le chlorure de propyle normal, et il a trouvé un corps bouillant de 176 à 178°, toujours sous la pression ordinaire, et qu'il a appelé le propyltoluène normal.

En reprenant le travail de Silva avec le toluène, le bromure de propyle normal et le chlorure d'aluminium, je pense avoir obtenu à la fois le propyltoluène normal et l'isopropyltoluène ; mais le premier l'emportait de beaucoup sur le second ; pour 200 grammes d'isopropyltoluène, j'aurais obtenu environ 40 grammes de propyltoluène normal.

Avant de les étudier séparément, je les ai soumis à plusieurs rectifications successives, et à la fin ils bouillaient chacun en totalité à la même température, sous la même pression.

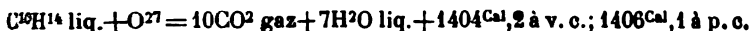
Propyltoluène normal ou méthylpropylbenzène 1.3.

Le propyltoluène normal est un liquide incolore, bouillant de 178 à 180° sous une pression de 757 millimètres.

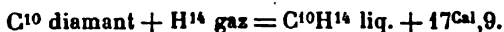
Etude calorimétrique.

Deux combustions ont donné pour 1 gramme : 10465 et 10492^{cal} ; moyenne 10475^{cal},5.

Soit pour la réaction :



On en déduit, formation depuis les éléments :

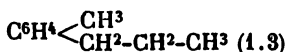


Nous verrons qu'avec l'isopropyltoluène, on obtient des nombres à peu près identiques.

Les deux propyltoluènes dont je me suis occupé sont tous les deux indiqués comme étant en position para ; mais l'un comme l'autre sont un mélange où le propyle et l'isopropyle placés en méta l'emportent de beaucoup sur le propyle et l'isopropyle placés en para dans le rapport très approximatif de 5 à 1.

En effet si on traite le propyltoluène normal par le permanganate de potasse en solution alcaline, de la même manière que j'ai opéré avec le diisopropylbenzène, on obtient un acide presque tout entier soluble dans l'eau et fondant au-dessus de 300° ; c'était

de l'acide isophtalique ; ce qui restait insoluble ne fondait pas ; avait donc les caractères de l'acide téréphtalique. La formule constitution de la plus grande partie du carbure est donc



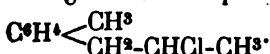
Le chlore se comporte avec lui comme avec le propylbenzène normal. J'ai obtenu un composé chloré bouillant de 218 à 22 sous la pression ordinaire.

Dosage du chlore.

Matière.....		0,341 ^{gr}
AgCl.....		0,286
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² Cl.
Cl 0/0.....	20.9	21.07

Ce corps ne se décompose pas sensiblement à l'ébullition ; il n'attaque pas les yeux. Traité en tubes scellés par de l'eau contenant en solution du carbonate de potasse, il perd de l'acide chlorhydrique et se convertit en un corps bouillant de 188 à 190° et qui est de l'allyltoluène ; en effet, il fixe 2 atomes de brome.

La formule de constitution du composé chloré serait donc, par analogie avec ce qu'on obtient en partant du propylène normal



L'opération précédente laisse comme résidu une petite quantité de propyltoluène chloré non attaqué ; je devais être en présence du composé $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CHCl}-\text{CH}^2-\text{CH}^3 \end{array}$; mais j'en ai eu trop peu pour en faire fructueusement l'étude.

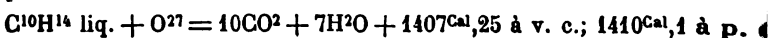
Isopropyltoluène ou méthylméthoéthylbenzène 1.3.

Ce corps bout à 173° sous la pression de 750 millimètres.

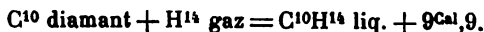
Étude calorimétrique.

Deux combustions ont donné pour 1 gramme : 10477 et 10537^{cal} moyenne 10507^{cal}.

Soit pour la réaction :



On en déduit, formation depuis les éléments :



Si nous rapprochons ce résultat de celui que nous avons trouvé pour le propyltoluène normal, nous trouvons qu'ils sont à peu près identiques. La chaleur de combustion trouvée pour le cymène est de 1401,6.

Pour déterminer la formule de constitution de ce carbure, j'ai opéré comme avec son isomère, et je suis arrivé aux mêmes résultats. Il est également un mélange de deux isopropyltoluènes, l'un en position méta, l'autre en position para, le premier l'emportant de beaucoup sur le second, dans le rapport à peu près de 5 à 1, comme je l'ai déjà dit.

J'ai également fait réagir le chlore sur la vapeur d'isopropyltoluène, en opérant comme avec les autres carbures que j'ai étudiés. J'ai obtenu une assez grande quantité (environ 100 gr.) d'un corps bouillant de 215 à 218° sous la pression ordinaire; lorsque j'ai voulu le rectifier, il s'est décomposé à peu près en totalité en donnant une petite quantité d'un composé bouillant vers 300°, sirupeux et chloré, et dont je n'ai pas fait l'étude.

Conclusions. — Dans ce travail, 1° j'ai déterminé les chaleurs de combustion et de formation du propylbenzène, de l'isopropylbenzène, du propyltoluène normal et de l'isopropyltoluène;

2° J'ai fixé les formules de constitution du diisopropylbenzène, du propyltoluène normal et de l'isopropyltoluène;

3° J'ai préparé deux propylbenzènes monochlorés dans la chaîne latérale, et j'ai déterminé leurs formules de constitution;

4° J'ai obtenu un isopropylbenzène monochloré dans le noyau et j'ai vu où le chlore se plaçait;

5° J'ai enfin montré que par l'action du chlore à chaud, on pouvait obtenir un propyltoluène chloré dans la chaîne latérale, et j'en ai déterminé la constitution.

M. Friedel a bien voulu suivre ce travail avec beaucoup d'intérêt; qu'il me permette de lui en témoigner ici toute ma reconnaissance.

N° 43. — Sur l'inuline; par M. C. TANRET.

Comme je l'ai exposé précédemment (1), on ne connaissait pas jusqu'ici l'inuline à l'état de pureté. La pseudo-inuline, peu soluble dans l'eau, se déposait en même temps qu'elle de ses solutions aqueuses, et l'inulénine qui y est très soluble, mais presque insoluble en liqueur alcoolique, s'y ajoutait quand on activait sa précipitation par l'alcool. L'ancienne inuline était donc un mélange

(1) Ce volume, p. 200 et suiv.

de deux ou trois corps dont les proportions dépendaient de son mode de préparation comme de sa provenance. Ainsi s'explique le peu d'accord des auteurs sur l'inuline, chacun d'eux ayant eu souvent entre les mains un produit complexe différent. Il y a donc lieu, comme on le voit, de reviser l'histoire de ce principe immédiat.

Pour compléter ce que j'ai dit de sa préparation, je dirai que pour précipiter l'inuline de sa solution aqueuse il ne faut additionner celle-ci que de $1/4$ à $1/3$ d'alcool. De la sorte, toute la baryte reste dans les eaux-mères. Avec une plus grande quantité d'alcool on risque d'obtenir un produit qui retient encore des traces de baryte.

COMPOSITION. — On donne généralement à l'inuline la formule $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$. Elle résulte des analyses de Mulder et de Dubrunfaut, qui leur ont donné des chiffres voisins de 44,44 pour le carbone et de 6,18 pour l'hydrogène. Mais d'autres auteurs, Parnell et Croockewit, ont trouvé moins de carbone, 43.4 et 43.6. Plus récemment, Kiliani (1) a analysé de l'inuline provenant du dahlia et de l'aunée. Or, cette inuline était sensiblement pure. Obtenue, en effet, par un grand nombre de redissolutions et de précipitations dans l'eau, elle avait dû se dépouiller à peu près de pseudo-inuline qui, plus soluble, était restée dans les eaux-mères.

Six analyses du produit séché à 100° et quatre du produit séché à $110-130^{\circ}$ lui ont donné comme moyenne :

	100°.	110-130°.
C	43,69	43,85
H	6,62	6,48

Il en a conclu, pour l'inuline, la formule $C^{72}H^{62}O^{62}$ ou $(C^{12}H^{10}O^{10})^6H^2O^2$.

Voici les résultats que j'ai obtenus avec de l'inuline séchée à 130° :

	I.	II.	III (2).	IV.
C	43.62	44.39	43.77	43.91
H	6.37	6.32	"	6.33
I. Matière.....				0,4115
CO ²				0,662
H ² O ²				0,2360

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 205.

(2) Pour assurer la combustion du carbone, la matière avait été intimement mélangée au mortier avec l'oxyde de cuivre et l'hydrogène ainsi sacrifié.

II. Matière.	0,365
CO ²	0,594
H ² O ²	0,2075
III. Matière.	0,373
CO ²	0,599
IV. Matière.	0,372
CO ²	0,599
H ² O ²	0,214

Ces chiffres concordent avec ceux de Kiliani. Il ressort donc de leur ensemble que l'inuline contient le noyau C¹²H¹⁰O¹⁰, plus de l'eau.

L'essai cryoscopique indique pour l'inuline un poids moléculaire très élevé. Avec une solution à 13^{sr},72 0/0 d'eau, je n'ai obtenu qu'un abaissement de 0^e,05, ce qui donnerait PM = 4827. On a 4950 pour la formule de Kiliani quintuplée. Il est vrai que plusieurs formules voisines s'accorderaient tout aussi bien avec un poids moléculaire aussi élevé, comme on le voit par le tableau ci-dessous :

	[6(C ¹² H ¹⁰ O ¹⁰)H ² O] ⁵ .	[7(C ¹² H ¹⁰ O ¹⁰)H ² O] ⁴ .	[8(C ¹² H ¹⁰ O ¹⁰)H ² O] ³ .
C	43.63	43.74	43.83
H	6.26	6.25	6.24

Soit une formule voisine de 30(C¹²H¹⁰O¹⁰)5H²O² ou C³⁶⁰H³¹⁰O³¹⁰.

Inuline hydratée. — Pour Dubrunfaut (1), l'inuline séchée à l'air à 10° dans une atmosphère où l'hygromètre marque 40°, répondrait à la formule C¹²H¹⁰O¹⁰,3H²O; exposée à l'air sec, elle deviendrait C¹²H¹⁰O¹⁰,HO en perdant 11,25 0/0 d'eau. A 100°, on obtiendrait de l'inuline anhydre C¹²H¹⁰O¹⁰, la perte d'eau s'élevant à 16 0/0. Ces résultats ont été contestés par Kiliani, qui n'admet pas d'hydrates d'inuline, parce qu'il a trouvé que, selon l'état hygrométrique de l'air, le poids de l'inuline qu'on y expose varie en plus ou en moins. Les chiffres qu'il donne indiquent néanmoins que ces variations restent dans des limites assez restreintes.

J'ai repris ces déterminations. De l'inuline déposée d'une solution non alcoolisée a été séchée par un long séjour à l'air. On l'a pulvérisée et portée deux heures à 100°; la perte d'eau s'est élevée à 10,1 0/0. Après deux nouvelles heures à 110-130°, la perte a encore été de 1,3, soit en tout 11,4; mais le produit expérimenté pouvait ne s'être pas entièrement séché à l'air, aussi ai-je cru pouvoir arriver par une autre voie à déterminer l'eau

(1) C. R., t. 62, p. 803.

d'hydratation de l'inuline. Pour cela, mettant à profit la grande hygrométrie de l'inuline anhydre signalée par Dubrunfaut, j'ai cherché combien l'inuline séchée à 130° reprend d'eau à l'air.

Voici les résultats obtenus :

1. 0^{gr},89 d'inuline étalée sur un verre de montre a repris :

Après 24 heures.....	0 ^{gr} ,083	soit	9.32 %
— 9 —	0,013		1.46
	0,096		10.78

Après cinq jours, il y avait eu perte de 0^{gr},002.

2. 0^{gr},886 d'inuline a repris :

Après 1 heure	0 ^{gr} ,031	soit	3.49 %
— 15 —	0,054		6.09
— 9 —	0,010		1.13
— 40 —	0,001		0.11
	0,096		10.82

Après sept jours, perte de 0^{gr},002.

La formule $[6(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2]^5$ exige pour $6H^2O^2$ une augmentation de poids de 10,90 0/0. L'inuline séchée à l'air dans les conditions hygrométriques ordinaires peut donc être représentée par l'hydrate $[6(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2,6H^2O^2]^5$.

L'inuline perd très lentement son eau sur l'acide sulfurique. Je n'ai trouvé qu'une perte d'eau de 7,3 0/0 en vingt-trois jours à 12-15°.

PROPRIÉTÉS. — L'inuline se sépare de ses solutions aqueuses en granules irréguliers de 0^{mm},0005 à 0^{mm},002 et de ses solutions alcooliques en globules assez réguliers, d'autant plus gros que la quantité d'alcool ajoutée est plus grande. Avec un volume d'alcool, ils atteignent jusqu'à 0^{mm},008.

Ces globules n'agissent pas sensiblement sur la lumière polarisée.

L'inuline sèche ressemble tantôt à de l'amidon, tantôt à de la corne. Ces deux états de l'inuline, sur lesquels on a beaucoup discuté, peuvent être obtenus à volonté avec le même produit déposé de la même solution; ils dépendent uniquement de la manière dont sa dessiccation a été conduite. Si avant de laisser l'inuline sécher spontanément à l'air on l'a bien lavée à l'alcool fort, ses granules n'adhéreront pas les uns aux autres, et l'inuline sera mate et pulvérulente, sans qu'il soit pour cela nécessaire d'employer de l'éther, comme le recommande Tollens; au con-

traire, non lavée à l'alcool, elle se présentera en masses transparentes et compactes.

Touche-t-on avec de l'eau un de ces morceaux d'inuline cornée, aussitôt il perd sa transparence et se délite. L'examen microscopique montre que les granules d'inuline dont il est formé n'ont nullement augmenté de volume. L'inuline ne se gonfle donc pas dans l'eau comme on l'a dit à tort.

Solubilité. — L'inuline est très peu soluble dans l'eau froide. Une partie ne se dissout pas dans 10,000 parties d'eau à 15° après plusieurs jours d'agitation. Ce chiffre est assez éloigné de ceux donnés jusqu'ici. En effet, pour Dubrunfant, l'inuline ne se dissout que dans la proportion de 0,005 du poids de l'eau et pour Popp (1) 100 parties d'eau à 19-20° ne dissolvent que 0^{gr},985 d'inuline. La plupart des auteurs se contentent, sans autre spécification, de la présenter comme peu soluble dans l'eau froide.

Par contre, l'inuline est très soluble dans l'eau bouillante, quelques parties seulement. Si la solution est à 10 0/0 ou plus, la plus grande partie de l'inuline se dépose au bout de vingt-quatre heures; avec des solutions moins concentrées, la précipitation est plus lente; mais, pas plus dans l'un que dans l'autre cas, elle n'arrive à être complète. C'est ce qu'avait bien observé Dubrunfant. Seulement il admettait que l'inuline restée en solution s'était modifiée et était devenue ainsi plus soluble, tandis qu'il n'y a là qu'une simple question de sursaturation. En effet, si on répète l'expérience avec de l'inuline mêlée de pseudo-inuline et qu'on précipite par la baryte et l'alcool le produit resté dissous, on voit que l'eau-mère contient plus de pseudo-inuline que le mélange primitif. Mais si on se sert d'inuline pure, la baryte et l'alcool ne précipitent qu'un produit ayant les mêmes propriétés que l'inuline primitive. Du reste, la plupart des auteurs qui se sont occupés de l'inuline ont noté la facilité avec laquelle ses solutions restent sursaturées. La pseudo-inuline jouit de la même propriété.

Les solutions d'inuline, même concentrées, sont très limpides, tandis que, selon Kiliani et Tollens, l'inuline préparée par les anciens procédés en donne d'aussi opalescentes que le glycogène. Insoluble à froid dans l'alcool faible, l'inuline s'y dissout au contraire abondamment à chaud. Une partie d'inuline déshydratée se dissout à l'ébullition dans 3 à 4 parties d'alcool à 30-40°, 8 parties

(1) Cité par Tollens, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*.

à 45°, 20 parties à 50°, 55 parties à 55°, et environ 140 parties à 60°.

Action de la chaleur. — L'inuline anhydre fond à 178° en subissant une modification profonde. Bien qu'elle n'ait encore pris qu'une légère teinte jaunâtre et n'ait pas sensiblement perdu de poids, l'inuline fondue est devenue légèrement acide et très soluble dans l'eau froide ; de plus, son pouvoir rotatoire a baissé.

A quelques degrés de plus, l'inuline brunit et s'acidifie fortement ; le pouvoir rotatoire change de sens. Elle est devenue la pyro-inuline étudiée par Béchamp, von Hönig et Schubert. Je ne m'y arrêterai pas (1).

Béchamp (2) a donné 254° comme point de fusion de l'inuline anhydre.

Densité. — Voici les densités de l'inuline observées :

	Dubrunfaut.	Dragendorff.	Kiliani.
Inuline anhydre.....	1,462 (3)	1,470	1,349
Inuline hydratée.....	1,361	"	"

Mes résultats sont assez différents. En prenant la précaution d'employer de l'inuline en poudre fine et de maintenir dans le vide le flacon à densité en lui imprimant de légères secousses tant qu'il se dégage des bulles d'air, j'ai obtenu :

Pour l'inuline séchée à 130°..... D = 1,539

Pour l'inuline hydratée..... D = 1,478

Comme contrôle, le calcul de la densité de l'inuline hydratée en partant de celle du produit anhydre m'a donné : D = 1,457.

A titre de rapprochement, je citerai l'amidon qui a pour densité 1.53 (*Chim. org.* de Berthelot).

Pouvoir rotatoire. — De nombreuses observations m'ont donné pour l'inuline desséchée à 130° $\alpha_D = -39,5$ (topinambour, aunée, dahlia).

Ce pouvoir rotatoire n'est influencé ni par la température, ni par la concentration des solutions. Celles que j'ai observées contenaient de 5 à 14 0/0 d'inuline, t ayant varié de 12° à 50°. J'ajouterai qu'en projetant l'inuline pulvérulente dans l'eau bouillante, la dissolution est immédiate. On n'a donc pas ici à craindre une formation de lévulose qui viendrait élever le pouvoir rotatoire.

(1) La pseudo-inuline, qui fond à 175°, éprouve la même modification sous l'influence d'une chaleur élevée.

(2) *Ass. franç.*, Congrès du Havre, 1877.

(3) Calculée d'après la densité de l'inuline hydratée.

Je rappellerai les pouvoirs rotatoires précédemment observés :

Bouchardat (1)	$a = -26^{\circ}$	rapporté au rayon rouge.
Dubrunfaut (2)	$a_r = -29,46$	pour l'inuline à 3HO.
	$a_j = -38,45$	—
	$a_j = -44,9$	rapporté à l'inuline anhydre.
Ferrouillat et Savigny (3) .	$a = -26$	(dahlia).
	$a = -32$	(année).
Lesœur et Morelle (4)....	$a_p = -35$ à -37° .	
Dragendorf (5)	$a_p = -34,42$	
Béchamp (6)	$a = -42$	pour a_j sans doute (dahlia) .
Kiliani	$a_p = -36,40$	à $-37^{\circ},90$. Solutions opalescentes à 1.51 et 0.91 0/0.

Action des acides. — Contrairement à ce qu'on a cru jusqu'ici, l'inuline chauffée avec les acides étendus ne donne pas uniquement du lévulose, mais bien un mélange d'environ 12 parties de lévulose pour 1 partie de glucose. On le prouve et par l'examen du pouvoir rotatoire de l'inuline saccharifié et par l'expérience.

1° Ainsi que l'ont montré MM. Jungfleisch et Grimbert (7), le pouvoir rotatoire du lévulose chauffé avec les acides minéraux étendus s'élève avec le temps de chauffe et l'acidité de la liqueur, tandis qu'il n'est pas influencé par l'acide acétique. Si donc on examine une solution d'inuline chauffée cinquante-cinq minutes avec 2 0/0 d'acide sulfurique ou quinze minutes avec 5 0/0 d'acide chlorhydrique, a_p s'élève à $-91^{\circ},5$ et $-94^{\circ},35$, ce qui correspond pour ce dernier chiffre à $a_p = -86,6$ rapporté au sucre formé, soit à quelques degrés près, le pouvoir rotatoire du lévulose. Mais si on chauffe l'inuline pendant une heure avec de l'eau contenant 10 0/0 d'acide acétique, on a un pouvoir rotatoire qui n'augmente plus après deux heures de chauffe, soit $a_p = -87^{\circ},58$, correspondant à $a_p = -81^{\circ},3$ pour le sucre. Or, un mélange de 12 parties de lévulose ($a_p = -92^{\circ}$) et de 1 partie de glucose ($a_p = -48^{\circ}$ en solution étendue) aurait pour pouvoir rotatoire $a_p = -81^{\circ},2$.

2° 47^{gr},5 d'inuline supposée anhydre ont été chauffés quinze minutes à 100° avec 180 grammes d'eau et 1^{gr},80 d'acide sulfu-

(1) C. R., t. 25, p. 274.

(2) Loc. cit.

(3) C. R., t. 68, p. 1571.

(4) C. R., t. 87, p. 216.

(5) Cité par Kiliani.

(6) Loc. cit.

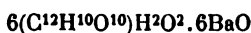
(7) C. R. Acad. des Sc., 1888.

rique. La liqueur, qui s'était légèrement teinte pendant les dernières minutes, ce qui indiquait la fin de la réaction, a été portée à 280 centimètres cubes et traitée par 30 grammes de chaux éteinte. Les eaux de lavage du lévuloside de chaux, traitées par CO_2 (260°), donnaient $\alpha = 0^\circ,50$ avec une densité de 1,011 correspondant à environ 6^{sr},7 sucre à $\alpha_p = -9^\circ$. On les a réduites par évaporation à 63 centimètres cubes et traitées par 4 grammes de chaux. Il s'est formé par refroidissement un nouveau précipité dont l'eau-mère contenait 5^{sr},20 de sucre $\alpha_p = +8^\circ,6$. Une nouvelle concentration et un nouveau traitement n'ont plus élevé sensiblement la rotation à droite.

Ces 5^{sr},20 $\alpha_p = +8^\circ,6$ correspondent à un mélange de 1^{sr},56 lévulose et de 3^{sr},64 glucose, alors que le calcul indique 3^{sr},94 de ce dernier contenu dans les 51^{sr},27 de sucres formés par la saccharification de l'inuline.

On a vu déjà que la pseudo-inuline a donné dans les mêmes conditions du lévulose et du glucose cristallisés, celui-ci en plus forte proportion qu'avec l'inuline.

Réactions. — L'eau de baryte froide dissout d'abord l'inuline, puis une nouvelle affusion en précipite le composé

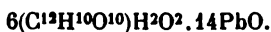


Matière séchée sur la chaux vive, puis à 130°, 0^{sr},958.

BaOSO_3 , 0^{sr},46 = 0,302 BaO d'où BaO 31.32 0/0. Calculé 31.67.

Cette réaction de l'inuline est très sensible. Elle est donnée encore très nettement par une solution à 1/600, tandis que les solutions de pseudo-inuline à 1/33 et d'inulénine à 1/5 ne précipitent plus par l'eau de baryte.

Le précipité plombique formé en liqueur ammoniacale a pour formule



Matière, 2^{sr},49. Obtenu PbSO_4 2,12; d'où PbO 62.66 0/0. Calculé 61.2.

L'iode ne colore nullement l'inuline.

En terminant, je rappellerai que Bouchardat et Dubrunfaut ont établi que l'inuline ne réduit pas la liqueur de Fehling et que la levûre de bière et la diastase sont sans action sur elle. La pseudo-inuline et l'inulénine qui l'accompagnent sont dans le même cas.

N° 44. — Sur l'acide dipropylamido-acétique (dipropylamino-éthanique); par M. F. CHANCEL.

Dans trois molécules de dipropylamine étendue de son volume d'alcool, on verse une molécule d'acide bromacétique; tout se

dissout avec échauffement; on met en matras scellés et l'on chauffe pendant une dizaine d'heures à 100-110°. Après refroidissement on trouve dans les matras de grandes lames de bromhydrate de dipropylamine qui englobent le liquide. Le tout est dissous dans l'eau et traité par un excès de baryte; par distillation on recueille de la dipropylamine. La baryte est exactement précipitée par l'acide sulfurique, et après filtration on enlève l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent humide; l'excès de ce dernier, qui est dissous par l'acide amidé, est précipité par l'hydrogène sulfuré, et l'on a une solution d'acide dipropylaminoéthanoïque.

Acide dipropylaminoéthanoïque $\text{CH}_3.\text{Az}(\text{C}^3\text{H}_7)^2\text{CO}^2\text{H}$. — On l'obtient en évaporant sa solution aqueuse; la cristallisation se fait confusément; il a une saveur légèrement amère; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther qui le précipite de sa solution alcoolique à l'état liquide. Par la chaleur il fond et distille, mais en se décomposant.

A l'analyse, 0^{gr},419 de matière ont donné 0^{gr},4165 d'eau et 0^{gr},935 d'acide carbonique; 0^{gr},429 de matière ont donné 33^{cc},5 d'azote à 19°, sous la pression de 763^{mm}.

	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{AzO}^2$.	Trouvé.
C ⁸	60.38	60.86
H ¹⁷	10.69	11.07
Az.....	8.81	9.01

Chlorhydrate d'acide dipropylaminoéthanoïque. — Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool, par évaporation de ses solutions on a un sirop qui, à la longue, se prend en une masse cristalline.

Chloroplatinate d'acide dipropylaminoéthanoïque. — Il est également très soluble dans l'eau et l'alcool; ce n'est qu'en abandonnant longtemps à elle-même une solution concentrée qu'on finit par avoir de petits cristaux de couleur orangée.

Chloraurate d'acide dipropylaminoéthanoïque. — Ce sel est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool; il cristallise en aiguilles jaunes renfermant une demi-molécule d'eau, qui est éliminée à 100°. Desséché, il fond à 127°.

A l'analyse, 0^{gr},514 de matière ont perdu à 100° 0^{gr},009 d'eau et par calcination ont donné 0^{gr},199 d'or.

	Calculé pour $(\text{C}^8\text{H}^{16}\text{AzO}^2)\text{AuCl}^2 + 0,5\text{H}^2\text{O}$.	Trouvé.
H ² O.....	1.77	1.75
Au.....	38.74	38.72

Dipropylaminoéthanoate de cuivre. — On le prépare en faisant digérer à une douce température de l'acide en solution dans l'eau avec de l'oxyde de cuivre hydraté récemment précipité. Ce sel cristallise très bien dans sa solution aqueuse en donnant des tables rectangulaires; il renferme une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 110°.

J'ai analysé ce sel en précipitant le cuivre à l'état d'oxyde rouge par une solution de glucose en présence de soude et d'acide tartrique, et transformant ensuite l'oxyde rouge en oxyde noir; je me suis assuré que tout le cuivre était ainsi précipité.

A l'analyse, 0^{sr},534 de matière ont perdu à 110° 0^{sr},025 d'eau; 0^{sr},557 de matière ont fourni 0^{sr},111 d'oxyde de cuivre.

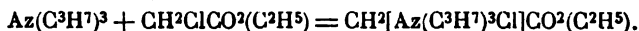
	Calculé pour (C ³ H ⁷ AzO ²) ² Cu + H ² O.	Trouvé.
H ² O	1.77	1.75
Cu	15.93	15.91

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille,
laboratoire de M. Du villier.)

N° 45. — Sur la tripropylbétaine acétique (éthanoyltripropyltaine);
par **M. F. CHANCEL.**

J'ai préparé ce corps par l'action du monochloracétate d'éthyle sur la tripropylamine sèche.

On chauffe les deux corps molécule à molécule dans un ballon au bain-marie; il se sépare peu à peu à la partie inférieure une couche qui va en augmentant, mais qui, même au bout de 30 heures, n'envahit pas toute la masse. Cette partie inférieure, très sirupeuse, est séparée par l'entonnoir à robinet; elle est formée par un mélange de chloracétate d'éthyle et de chlorure de tripropylaminoéthanoate d'éthyle qui s'est formé par la réaction :



Ce chlorure se sépare au bout de quelques heures du chloracétate et il se fait une prise en masse. On dissout le tout dans l'alcool et l'on ajoute une solution aqueuse de chlorure de platine; le lendemain on a un précipité de chloroplatinate de tripropylaminoéthanoate d'éthyle. Ce chloroplatinate étant séparé est décomposé par l'hydrogène sulfuré, on a ainsi le chlorure pur, et ce dernier traité par l'oxyde d'argent donne la bétaine en solution dans l'eau.

Ethanoyltripopyltaïne $\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{Az}(\text{C}^3\text{H}^7)^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$. — On la retire de sa

solution aqueuse en faisant évaporer l'eau le plus possible, en reprenant ensuite à plusieurs reprises par l'alcool absolu et laissant évaporer sur l'acide sulfurique, on finit par avoir une masse cristalline très déliquescente, absorbant l'humidité avec une telle rapidité que je n'ai pu l'analyser. C'est par analogie avec les autres bétaines que je lui attribue la formule ci-dessus qui en fait un anhydride interne de l'acide tripropylaminoéthanoïque. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, qui la précipite de ses solutions alcooliques à l'état liquide.

Chlorhydrate d'éthanoyltripopyltaïne. — Ce sel, très soluble dans l'eau donne avec ce dissolvant un sirop qui, abandonné pendant longtemps à lui-même, laisse déposer des prismes obliques qui peuvent devenir assez gros. Il est assez soluble dans l'alcool et y cristallise bien par évaporation.

A l'analyse, 0^{gr},239 de matière ont donné 0^{gr},142 de chlorure d'argent ; 0^{gr},621 ont donné 33 centimètres cubes d'azote à 16° sous 763 millimètres.

	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{33}\text{AzO}^2\text{Cl}$.	Trouvé.
Cl.....	14.95	14.60
Az.....	5.90	6.22

Chloroplatinate d'éthanoyltripopyltaïne. — Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et cristallise très mal.

Chloraurate d'éthanoyltripopyltaïne. — Ce sel se précipite quand on verse du chlorure d'or dans une solution aqueuse de chlorhydrate d'éthanoyltripopyltaïne, il est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, il cristallise anhydre en aiguilles ou en prismes.

A l'analyse, 0^{gr},380 de matière ont donné 0^{gr},139 d'or.

	Calculé pour $(\text{C}^{14}\text{H}^{33}\text{AzO}^2\text{Cl})\text{AuCl}^3$.	Trouvé.
Au.....	36.30	36.58

Picrate d'éthanoyltripopyltaïne. — Ce sel se prépare en versant de l'acide picrique dans une solution aqueuse d'éthanoyltripopyltaïne ; il se forme immédiatement un précipité, car il est très peu soluble dans l'eau froide ; il est un peu plus soluble dans l'eau chaude, et par refroidissement d'une solution saturée à chaud il se dépose en fines aiguilles. La solubilité dans l'alcool est beaucoup plus grande.

A l'analyse, 0^{gr},855 de matière ont donné 0^{gr},202 d'eau et 0^{gr},611 d'acide carbonique.

0^{gr},471 de matière ont donné 52^{cc},5 d'azote à 16° sous 767 millimètres.

	Calculé pour C ¹⁷ H ²² Az ⁴ O ⁹ .	Trouvé.
C ¹⁷	47.58	46.94
H ²⁶	6.05	6.34
Az ⁴	13.02	13.12

Chloroplatinate de tripropylaminoéthanoate d'éthyle. — Nous avons vu comment on le préparait ; il nous a servi à avoir le chlorure de tripropylaminoéthanoate d'éthyle pur. C'est un sel peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et formé de lames de couleur orangée.

A l'analyse, 0^{gr},499 de sel ont donné 0^{gr},112 de platine.

	Calculé pour (C ¹² H ¹⁸ AzO ² Cl) ³ PtCl ⁴ .	Trouvé.
Pt.	22.42	22.45

Chloraurate de tripropylaminoéthanoate d'éthyle. — Le chlorure de tripropylaminoéthanoate d'éthyle se combine avec le chlorure d'or pour donner un sel jaune très peu soluble dans l'eau, même à chaud, et beaucoup plus soluble dans l'alcool.

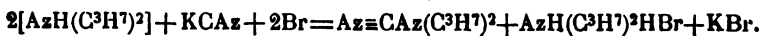
A l'analyse, 0^{gr},415 de sel ont donné 0^{gr},144 d'or.

	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ AzO ² AuCl ⁴ .	Trouvé.
Au.....	34.51	34.70

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille,
laboratoire de M. Du villier.)

**N° 46. — Sur la dipropylecyanamide et la dipropylcarbodiimide ;
par M. F. CHANCEL.**

Dipropylecyanamide Az≡CAz(C³H⁷)². — J'ai d'abord pensé à préparer ce corps par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur la dipropylamine en solution étherée, procédé dont s'étaient servis Cloëz et Cannizaro pour obtenir entre autres l'éthylcyanamide et la diéthylcyanamide. Le chlorure de cyanogène étant désagréable à préparer j'ai pensé pouvoir faire agir sur la dipropylamine le bromure de cyanogène naissant obtenu par l'action du brome sur le cyanure de potassium ; la réaction se faisant d'après l'équation suivante :



Voici comment j'ai opéré : on met dans une solution aqueuse saturée de dipropylamine et titrée, la quantité de cyanure de potassium correspondant à l'équation précédente, et l'on ajoute peu à peu de l'eau de brome jusqu'à neutralisation. On distille ensuite, et la vapeur d'eau entraîne un liquide insoluble plus léger que l'on sépare par l'entonnoir à robinet. On sèche le corps ainsi obtenu sur le chlorure de calcium, et on le distille en recueillant ce qui passe aux environs de 220°.

En même temps que moi M. Berg préparait le même corps par l'action du cyanure de potassium sur la dipropylchloramine ; les deux corps obtenus ont été identifiés par le point d'ébullition et la densité. M. Berg a eu l'obligeance de me laisser étudier ce corps qui rentrait dans le cadre de mes recherches sur les dérivés des propylamines.

La dipropylcyanamide est un liquide mobile de densité 0,88 à 0°, à saveur brûlante et à odeur aromatique rappelant celle de la menthe ; elle bout à 107° sous une pression de 21 millimètres et à 220° sous 770 millimètres ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et ne se solidifie pas à — 50°.

A l'analyse 0^r,388 de matière ont donné 0^r,390 d'eau et 0^r,943 d'acide carbonique ;

0^r,260 de matière ont donné 49^{cm},5 d'azote à 15° sous 761 millimètres.

	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ Az ² .	Trouvé.
C ⁷	66.66	66.20
H ¹⁴	11.11	11.19
Az ²	22.22	22.33

La dipropylcyanamide est neutre au tournesol, elle se dissout cependant dans l'acide chlorhydrique concentré, elle est même un peu soluble dans l'acide étendu ; quand on verse dans cette solution du chlorure d'or, il se précipite un chloraurate huileux qui ne cristallise pas et que, par suite, je n'ai pu analyser.

A 150° en tube scellé l'acide chlorhydrique décompose la dipropylcyanamide en chlorhydrate d'ammoniaque et chlorhydrate de dipropylamine que l'on peut séparer par l'alcool et en en faisant les chloroplatinates. La constitution de ce corps est ainsi bien établie.

Dipropylcarbodiimide. Az(C³H⁷)=C=Az(C³H⁷)—. Ce corps isomère du précédent s'obtient par la désulfuration de la dipropylsulfurée symétrique. On dissout ce dernier corps dans le benzène sec et on ajoute peu à peu de l'oxyde jaune de mercure séché à basse température. La réaction se fait immédiatement avec un

léger échauffement. Quand la désulfuration est achevée, ce dont on s'aperçoit à ce que le liquide ne noircit plus le nitrate d'argent ammoniacal, on filtre, et par évaporation du benzène, on a la dipropylcarbodiimide que l'on purifie par distillation en ne recueillant que ce qui passe aux environs de 170°.

Dans cette opération il se fait toujours une certaine quantité de dipropylurée symétrique provenant de l'hydratation de la carbodiimide. Lorsque j'ai séparé le sulfure de mercure formé, j'ai constaté, à un certain moment, après que la plus grande partie du liquide avait filtré, un notable échauffement et je n'ai plus eu alors que de la dipropylurée; cela tendrait à prouver que le sulfure de mercure retient en partie l'eau qui s'est formée dans la réaction et qu'il la cède à la dipropylcarbodiimide; peut-être même l'état moléculaire du sulfure de mercure favorise-t-il cette réaction.

La dipropylcarbodiimide est un liquide mobile, de densité 0,86 à 0°; elle a comme son isomère la dipropylcyanamide une odeur aromatique et une saveur brûlante, elle bout à 80° sous une pression de 28 millimètres et à 171° sous 765 millimètres; elle ne se solidifie pas à - 50°, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

A l'analyse 0^{gr},307 de matière ont donné 0^{gr},308 d'eau et 0^{gr},747 d'acide carbonique;

0^{gr},441 de matière ont donné 83^{cm},3 d'azote à 10° sous 765 millimètres.

	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ Az ² .	Trouvé.
C ⁷	66.66	66.36
H ¹⁴	11.11	11.17
Az ²	22.22	22.22

Les acides la décomposent très facilement même à froid; si l'acide est dilué, il se fait de la dipropylurée symétrique; si l'acide est concentré, l'hydratation va plus loin et il y a dégagement d'acide carbonique.

J'ai essayé de faire le chlorhydrate de dipropylcarbodiimide en la dissolvant dans le benzène et faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec; par évaporation du dissolvant j'ai obtenu un sirop que je n'ai pu faire cristalliser et qui par l'eau se transformait immédiatement en dipropylurée.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille,
laboratoire de M. Duvillier.)

N° 47. — Sur l'acide monobromogallique et ses dérivés;
par M. Alexandre BIÉTRIX.

M. Grimaux prépare cet acide en triturant dans un mortier l'acide gallique avec son poids de brome ajouté par petites portions. En opérant dans ces conditions, on dépasse toujours la monosubstitution et on obtient un mélange d'acides monobromogallique et dibromogallique difficiles à séparer, par suite de leurs solubilités à peu près identiques.

Nous avons essayé de répartir assez régulièrement sur toute la masse l'attaque du brome pour obtenir uniquement du dérivé monobromé. Pour arriver à ce résultat, nous dissolvons le brome dans 3 ou 4 fois son poids de chloroforme, et nous le faisons agir peu à peu sur l'acide gallique en léger excès. L'attaque est moins vive que précédemment, et il n'y a pas prise en masse de toute la matière. Aussi obtient-on un produit également bromé dans toutes ses parties. C'est de l'acide monobromogallique contenant quelques traces d'acide gallique ; ce dernier, beaucoup moins soluble, est séparé par cristallisation fractionnée.

L'acide monobromogallique, ainsi préparé, est un corps blanc précipitant de ses solutions concentrées et bouillantes en cristaux mamelonnés. Sa solution aqueuse étendue le laisse déposer sous forme de petites tables hexagonales brillantes, légèrement colorées en brun, mais devenant blanches et opaques dans le vide ou à 100°. La disparition de cette coloration correspond à une perte d'eau de cristallisation, que nous avons déterminée :

4^{sr},598 d'acid^e monobromogallique, desséchés à l'étuve à 100°, ont subi une perte de poids de 0^{sr},814, correspondant à une perte pour 100 grammes de 17^{sr},70.

Or, la formule $C^6BrH(OH)^3CO^2H + 3H^2O$ exige une perte pour 100 grammes de 17^{sr},82.

L'acide monobromogallique hydraté renferme donc 3 molécules d'eau de cristallisation.

Monobromogallates. — Nous avons réussi à obtenir quelques-uns de ces sels que M. Grimaux n'a pas étudiés. Nous avons suivi, pour les préparer, le même procédé que pour l'obtention des dibromogallates, c'est-à-dire la décomposition par l'acide monobromogallique des acétates métalliques. Les produits obtenus, plus altérables encore que les dibromogallates, se décomposent presque immédiatement après leur formation, au contact de l'air ou de l'eau. En opérant au sein de l'alcool, qui ne les dissout pas, et en les esso-

rant rapidement, nous avons pu les obtenir assez purs pour être soumis à l'analyse.

Monobromogallate d'ammonium $C^6HBr(OH)^3COOAzH^4$. — Ce sel se produit sous forme d'un précipité blanc assez abondant, lorsqu'on mélange deux solutions alcooliques d'acétate d'ammonium et d'acide dibromogallique. Le sel, essoré et séché dans le vide, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du brome.

Matière employée.....	0,513 ^{gr}
Bromure d'argent.....	0,352
Brome.....	0,154
Brome 0/0	30.01

Or, la formule $C^6HBr(OH)^3COOAzH^4$ exige :

Brome 0/0.....	30.07
----------------	-------

C'est un corps très soluble dans l'eau chaude, à peine soluble dans l'eau froide, insoluble, à toutes les températures, dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il ne fond pas sans décomposition.

Avec l'eau de baryte sa solution aqueuse donne une coloration jaune-orange, passant ensuite au vert.

Monobromogallate de plomb. — Pour le préparer nous dissolvons dans l'eau, privée d'air par ébullition, l'acide monobromogallique et l'acétate de plomb. Par le mélange de ces deux solutions, il se forme immédiatement un précipité qui, primitivement blanc, ne tarde pas à devenir vert, puis gris sale. Nous avons dosé le brome dans ce composé, après l'avoir essoré et séché immédiatement après sa précipitation. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Matière employée.....	0,670 ^{gr}
Bromure d'argent.....	0,180
Brome.....	0,0782
Brome 0/0.....	11.6

Or, la formule $(C^6HBr(OH)^3COO)^3Pb$ exige :

Brome 0/0.....	11.7
----------------	------

C'est un sel très altérable, ne fondant pas sans décomposition, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Acide triacétylmonobromogallique. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, je chauffe 20 grammes d'acide mono-

bromogallique avec 30 grammes de chlorure d'acétyle, jusqu'à dissolution complète de l'acide. Il reste au fond du ballon une masse visqueuse, d'un jaune brun, précipitant par l'eau, et ne devenant dure qu'après un lavage prolongé à ce liquide. Ce composé n'est pas susceptible de cristalliser. Après l'avoir lavé à fond pour chasser toute trace de chlorure d'acétyle, nous l'avons séché dans le vide, et nous y avons dosé le brome.

Matière employée	0 ^{gr} ,446
Bromure d'argent.....	0,224
Brome.....	0,095
Brome 0/0.....	21.3

La formule $C^6HBr(OC^2H^3O)^3COOH$ exige :

Brome 0/0.....	21.35
----------------	-------

Nous obtenons donc seulement le dérivé triacétylé; la tétra-substitution ne peut pas être atteinte avec l'acide monobromogallique; nous avons déjà remarqué ce fait à propos du dérivé dibromé de l'acide gallique.

L'acide triacétylmonobromogallique est insoluble dans l'eau froide et fond dans l'eau bouillante. Il se dissout très bien dans l'alcool et l'éther. Il fond sans décomposition à 95-96°.

(Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. P. Cazeneuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 48. — Nouveau procédé pour obtenir de l'oxyhémoglobine à l'aide d'oxyhématine et d'une matière albuminoïde; par MM. H. BERTIN-SANS et J. MOITESSIER.

Nous avons déjà indiqué dans une note précédente (1) comment on peut préparer des solutions d'oxyhémoglobine en partant de l'oxyhématine et d'une matière albuminoïde. Poursuivant nos recherches en vue de faire cristalliser cette oxyhémoglobine de synthèse, nous avons cherché un procédé qui permit de l'obtenir en solution plus concentrée et plus pure. C'est ce nouveau procédé que nous communiquons aujourd'hui; il présente du reste l'avantage d'être plus simple et plus rapide que le premier.

1° Pour obtenir la matière albuminoïde à combiner avec l'oxyhématine, on chauffe dans de l'alcool renfermant de l'acide tartrique le coagulum obtenu par l'action de l'éther sur du sang défibriné de bœuf; on filtre et on verse lentement le liquide filtré dans un excès d'éther (2);

(1) *C. R.*, 11 avril 1892.

(2) Pour plus amples détails, voyez *loc. cit.*

La matière albuminoïde se précipite en flocons blancs, qu'on lave à l'éther sur un filtre jusqu'à ce que l'éther de lavage ne soit plus acide, et qu'on dissout sur le filtre même, avant dessiccation complète, dans aussi peu d'eau distillée que possible. La solution aqueuse incolore de matière albuminoïde ainsi obtenue est débarrassée de l'éther qu'elle contient encore par un courant d'air. Cette solution qui renferme sans doute une acidalbumine ou un acide albuminique présente une réaction acide, et précipite par exacte neutralisation. On la titre à l'aide d'une solution faible de potasse (2^{re},8 de KOH par litre) en présence de phénolphthaléine;

2° On prépare d'autre part une solution assez foncée d'oxyhématine en dissolvant une quantité convenable d'oxyhématine pure, obtenue par le procédé Cazeneuve, dans la potasse à 2^{re},8 de KOH par litre ;

3° On mélange les deux solutions d'oxyhématine et de matière albuminoïde ainsi préparés en ajoutant à la solution d'oxyhématine 8 à 9 dixièmes de la quantité de solution d'albumine nécessaire pour la saturer exactement. Le liquide présente immédiatement le spectre et toutes les réactions spectrales de la méthémoglobine alcaline (2). L'action du sulfure ammonique sur cette méthémoglobine synthétique donne en effet de l'hémoglobine réduite, et celle-ci peut être facilement transformée en oxyhémoglobine, carboxyhémoglobine, thiométhémoglobine, etc.;

4° Inversement si on ajoute à la solution de matière albuminoïde de la solution d'hématine en proportion telle que le mélange reste légèrement acide, le liquide présente instantanément le spectre et les réactions spectrales de la méthémoglobine acide.

En résumé notre nouveau procédé permet d'obtenir extemporanément, à l'aide de solutions d'oxyhématine et de matière albuminoïde, des solutions assez concentrées d'un composé qui présente très nettement les apparences et les réactions spectrales de l'hémoglobine, solutions ne renfermant guère comme impuretés qu'un léger excès de matière albuminoïde.

N° 49. — Réfractomètre FÉRY.

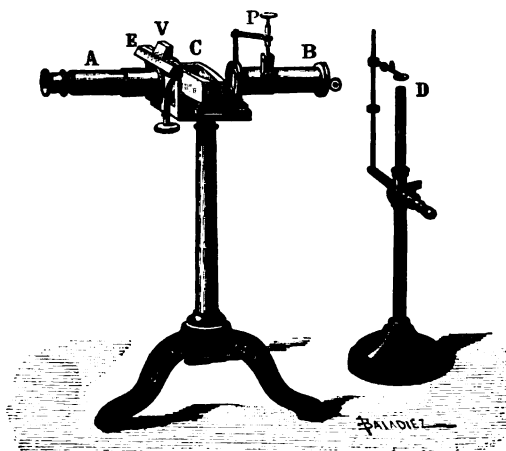
Cet appareil (1) qui s'applique plus particulièrement aux liquides est fondé sur une méthode de réduction à zéro.

La partie nouvelle de l'appareil se compose d'une cuve constituant un prisme à liquides, d'angle assez petit.

(1) Si on apercevait au spectroscopie un reste d'hématine non combinée, on recommencerait l'essai en employant une solution moins riche en hématine.

Les faces de ce prisme sont formées par des lames de verre taillées en lentilles sur leur surface extérieure.

Si l'appareil est vide, le rayon qui traversera la cuve, sans déviation, devra passer par le centre optique des deux verres. C'est le zéro à partir duquel nous compterons les déplacements. Si l'on introduit un liquide, le rayon sera dévié; mais en faisant glisser la cuve, suivant sa longueur, on pourra trouver un point où le rayon soit ramené dans sa direction incidente. En effet, l'angle du



prisme à liquide est constant, mais celui des lentilles qui est zéro au point O, croît régulièrement, et la déviation qu'il donne au rayon et qui est opposée à celle du liquide peut compenser cette dernière.

Le calcul démontre que si l'angle du prisme creux est assez petit et le rayon des lentilles convenablement choisi, le déplacement qu'il a fallu donner à la cuve pour ramener le rayon est proportionnel à $(n-1)$.

Pour mesurer ce déplacement, la cuve est portée entre des butées fixes sur une plate-forme qui supporte un vernier se déplaçant devant une graduation fixe.

Le reste de l'appareil se compose, comme dans les goniomètres de Babinet, d'une lunette et d'un collimateur, qui ici sont fixés invariablement dans le prolongement l'un de l'autre.

Pour régler l'appareil, on amène le zéro du vernier en coïncidence avec le zéro de l'échelle; puis, au moyen d'une petite vis, on fait coïncider l'image de la fente du collimateur avec le réticule de

la lunette. L'appareil est ainsi réglé, une fois pour toutes, pour une série d'essais. On emplit la cuve de liquide; l'image disparaît, car elle est déviée hors de la lunette, mais en déplaçant la plate-forme qui supporte la cuve, on la ramène sur le réticule. Il ne reste plus qu'à lire l'indice donné *directement* par l'échelle. Dans l'appareil ordinaire 0,01 est représenté par une division de l'échelle qui a environ 1 millimètre; le vernier au $1/10^e$, très facile à lire, donne donc 0,001.

Pour des usages spéciaux, en particulier pour l'étude des alcools, des huiles, etc., où on n'a pas besoin de toute l'échelle, on peut augmenter la sensibilité au détriment de l'étendue et lire à 0,0001 près.

Des emplois de l'appareil.— La mesure de l'indice des liquides est, comme on le voit, très intéressante pour le chimiste et offre une généralité que n'a pas le pouvoir rotatoire, cependant déjà si précieux.

Malheureusement on sait combien est ennuyeux et pénible l'usage du goniomètre.

C'est peut-être là ce qui explique l'emploi trop restreint des indices dans la chimie courante; le présent appareil à compensation comble cette lacune, en donnant des indications qui ne le cèdent en rien au goniomètre comme précision, tout en étant d'un emploi extrêmement simple, ne nécessitant aucun calcul ni habileté personnelle de l'opérateur.

Plusieurs travaux ont déjà été faits avec cet appareil :

M. P. Bary (1) a remarqué que si on étudie l'indice des solutions salines pendant la dilution, on peut représenter l'abaissement de cet indice par une ligne brisée, chaque point de brisure répondant probablement à la formation d'un hydrate liquide.

M. Féry (2) a étudié comment varie l'indice quand on sature les acides par des bases.

Si les deux liquides se mélangeaient sans se combiner, comme par exemple l'alcool ou le sulfure de carbone, on obtiendrait, en négligeant un phénomène de contraction (inférieur à 0,01), une droite unique, c'est-à-dire que l'indice serait en chaque point la moyenne arithmétique des indices des liquides composants.

Dans la saturation d'un acide avec formation du sel correspondant, l'application de la loi des mélanges n'est plus possible.

M. Féry a trouvé que l'indice observé est toujours très inférieur à l'indice donné par la moyenne, et que l'on obtenait aussi

(1) *Comptes rendus*, 4 avril 1891.

(2) *Comptes rendus*, décembre 1892.

une ligne brisée. Il y a une brisure pour un acide monobasique (AzO^3H et Na). Cette brisure, qui correspond au mélange présentant le minimum d'indice, se produit exactement à l'instant de la saturation.

Les chiffres sont les suivants : Une solution de soude à 17,73 0/0 et d'un indice de 1,3780, saturée par de l'acide azotique renfermant 19,85 0/100 de AzO^3H pur (indice 1,3699), donne au moment de la saturation un indice de 1,3500 ; le mélange calculé donnerait 1,3680, soit une différence de 0,018 (près de 2 0/0), l'appareil permettant d'évaluer le demi-millième.

Le rapport entre les deux corps pour donner le sel est tracé d'après la courbe des indices $\frac{12,31}{8,00} = 1,54$; la théorie indique 1,57.

Dans le cas des acides polybasiques, on trouve autant de brisures qu'il peut se former de sels.

Voici les chiffres se rapportant à l'acide sulfurique et à la soude :

POIDS de SO^4H^+ %.	POIDS de NaOH %.	INDICE OBSERVÉ.	CALCULÉ.	DIFFÉRENCE.
15.0	0.0	1,3513	1,3513	0,0000
13.5	0.8	1,3501	1,3517	0,0011
12.0	1.6	1,3489	1,3519	0,0030
10.5	2.4	1,3473	1,3522	0,0049
9.0	3.2	1,3460	1,3525	0,0065
7.5	4.0	1,3453	1,3528	0,0073
6.0	4.8	1,3453	1,3531	0,0076
4.5	5.6	1,3478	1,3533	0,0055
3.0	6.4	1,3499	1,3536	0,0032
1.5	7.2	1,3520	1,3539	0,0019
0.0	8.0	1,3512	1,3542	0,0000

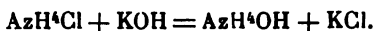
La première brisure se rapporte au sulfate neutre et donne le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{base}} = \frac{5,7}{4,9} = 1,16$; rapport théorique, 1,22.

La deuxième brisure donne $\frac{8,4}{3,5} = 2,40$; rapport théorique, 2,44.

Les deux rapports sont un peu faibles, mais sont entre eux comme 1 : 2 ; l'erreur n'est donc pas imputable à la méthode optique, mais au titrage des solutions réagissantes.

L'acide phosphorique donne trois brisures ; mais pour obtenir quelque chose de net, il faut employer de l'acide pur PO^4H^3 , l'acide commercial renfermant des acides méta et pyro qui viennent troubler les résultats.

La décomposition des sels a aussi donné les mêmes phénomènes au réfractomètre : le chlorhydrate d'ammoniaque, traité par la potasse, donne une brisure quand la réaction



est intégrale.

Il en est de même dans la décomposition de l'acétate de sodium par l'acide chlorhydrique.

La méthode paraît donc générale et pourra peut-être s'appliquer pour des dosages où les réactifs colorés sont en défaut.

M. Féry a aussi construit des tables qui donnent pour un certain nombre de substances la teneur en fonction de l'indice. Ces tables remplaceront peut-être un jour celles des densités. En effet, l'indice devient, au moyen de l'appareil que je viens de décrire, très rapide à déterminer et n'exige que deux ou trois centimètres cubes de liquide.

Enfin la recherche des falsifications et des impuretés devient facile dans un certain nombre de cas, en s'appuyant sur la variation de la réfraction du liquide étudié.

Cet appareil, construit exactement sur les indications de l'auteur, se trouve chez M. Pellin.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 50. — Dosage du manganèse dans ses minerais et ses alliages; par M. Ferdinand JEAN.

La détermination exacte du manganèse dans ses minerais et ses alliages présente une importance considérable et l'on a dû, dans ces derniers temps, se préoccuper de trouver des méthodes rapides et exactes pour répondre aux exigences des transactions qui ont pour base le titre en manganèse métal.

Les méthodes basées sur la transformation du carbonate en oxyde salin, le dosage à l'état de pyrophosphate ou à l'état de sulfure, nécessitent la séparation du fer et de l'alumine au moyen de l'acétate d'ammoniaque ou de soude. Cette séparation comporte des causes d'erreur qu'il est difficile d'éviter; si après avoir séparé le fer et l'alumine à l'état d'acétates basiques, on précipite le manganèse par le brome, la présence du plomb, du cuivre, du nickel, du cobalt et du chrome exerce une action fâcheuse sur le résultat. D'autre part, si l'on pèse le manganèse à l'état d'oxyde salin Mn^2O^4 , après l'avoir calciné au rouge jusqu'à poids constant, cet oxyde

contient invariablement plus d'oxygène que n'en indique la formule Mn^2O^4 . Il résulte en effet des recherches de Wright et Luff, de Pickering, de Dittmar et de MM. J. et S. Pattinson, qu'on ne peut obtenir un dosage exact qu'à la condition de chauffer longtemps, sans interruption, l'oxyde de manganèse au-dessus d'un chalumeau donnant une chaleur intense.

Le procédé indiqué en 1879 par J. Pattinson et modifié récemment par J. et S. Pattinson, supprimant la séparation du fer et de l'alumine et remplaçant le dosage grammétrique par un titrage, constitue un véritable progrès dans la docimasia du manganèse. Ce procédé étant fréquemment employé dans les laboratoires et dans les usines, principalement à l'étranger, nous en donnerons les détails : Les solutions nécessaires pour opérer le dosage du manganèse par la méthode Pattinson sont : 1° une solution de chlorure de zinc, contenant 17 à 18 grammes de zinc par litre; 2° une solution de 32 grammes de chlorure de chaux dans un litre d'eau. Le modus operandi consiste à peser une prise d'essai telle qu'elle renferme environ 0^{rs},25 de manganèse; on attaque par l'acide chlorhydrique. Lorsque l'attaque est achevée, on neutralise l'excès d'acide par le carbonate de soude jusqu'à apparition d'une couleur brun rouge que l'on fait disparaître en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, de façon à laisser une faible réaction acide.

On verse alors dans la solution placée dans un becherglass, 10 centimètres cubes de la solution de chlorure de zinc, on porte à l'ébullition et l'on étend avec de l'eau bouillante pour faire 300 centimètres cubes. On mesure 60 centimètres cubes de la solution de chlorure de chaux, que l'on acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique et qu'on introduit dans la solution, puis on ajoute 3 grammes de carbonate de chaux en suspension dans 15 centimètres cubes d'eau chaude. On agite fortement le mélange et lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute 2 centimètres cubes d'alcool et l'on remue de nouveau le mélange. Le précipité est alors filtré, lavé à l'eau froide, puis avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlore, ce dont on s'assure par l'essai au papier amido-ioduré.

Dans la méthode Pattinson, on titre le bioxyde de manganèse, précipité sous l'action du chlorure de chaux, au moyen d'une liqueur titrée de sulfate ferreux contenant un assez grand excès d'acide sulfurique et d'une solution titrée de bichromate de potasse.

La solution de sulfate ferreux, changeant assez rapidement de

titre, nous trouvons préférable d'employer l'acide oxalique normal et le permanganate de potasse. Comme une certaine quantité de bioxyde de manganèse adhère aux parois du becherglass, on effectue le titrage dans le même vase qui a servi à la précipitation ; à cet effet, on y marque un trait de jauge à 200 centimètres cubes, on y introduit le filtre contenant le précipité, puis de l'acide oxalique normal en quantité exactement mesurée de façon à dissoudre tout le précipité et on étend d'eau et d'acide sulfurique ; on chauffe le tout vers 70° et l'on titre l'excès d'acide oxalique par le permanganate de potasse et l'on calcule la teneur en manganèse d'après le poids d'acide oxalique oxydé.

Pour établir le titre de la solution de permanganate de potasse par rapport à l'acide oxalique normal, on ajoute, dans le vase servant au titrage, un filtre de même dimension que celui employé pour recueillir le précipité de bioxyde de manganèse et on titre dans les mêmes conditions de volume et d'acidité, afin de tenir compte de la légère influence que peut exercer le papier du filtre, sur le résultat du titrage.

Quand on a affaire à du ferro-manganèse ou à des Spiegels, il faut avoir soin lors de l'attaque de la prise d'échantillon par l'acide chlorhydrique, d'ajouter quelques centimètres cubes d'acide nitrique pour peroxyder le fer ; si la matière est peu riche en fer, on ajoute après l'attaque du chlorure ferrique, de façon à introduire à peu près autant de fer qu'il y a de manganèse dans la prise d'échantillon.

La méthode de Pattinson convient bien lorsqu'on a à effectuer des séries de dosages de manganèse d'une façon courante, comme cela se présente dans les usines métallurgiques ; mais, dans les laboratoires d'analyse, elle présente l'inconvénient d'exiger un assez grand nombre de solutions, c'est pourquoi nous lui préférons la méthode suivante que nous avons appliquée à l'analyse des minerais de manganèse.

2 à 4 grammes de minerai finement pulvérisé sont attaqués par l'acide chlorhydrique ; on évapore à siccité et l'on sépare la silice que l'on pèse. On fait avec la liqueur filtrée un volume de 100 à 200 centimètres cubes en l'étendant d'eau distillée ; 25 à 50 centimètres cubes de cette solution sont précipités par le carbonate de soude, et le précipité formé est séparé par le filtre, puis dissout dans 50 centimètres cubes d'acide azotique $D = 1.20$, additionné de 6 à 8 grammes de chlorate de potasse et porté à l'ébullition pendant un quart d'heure, de façon à précipiter tout le manganèse à l'état de bioxyde, suivant le procédé indiqué par M. Bas-

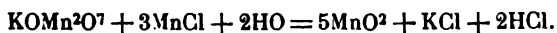
tin (1) pour l'essai des Spiegels et des ferro-manganèses. On étend d'eau, on filtre et l'on dose le manganèse, soit après calcination au rouge blanc à l'état de Mn^3O^4 , soit par titrage au moyen d'acide oxalique titré et de la solution de caméléon, en multipliant par 0,4365 l'acide oxalique oxydé.

La solution nitrique séparée du bioxyde de manganèse contient le fer, l'alumine, la chaux, etc., dont on effectue les séparations et le dosage par les méthodes ordinaires.

Il est prudent de s'assurer par un essai au chalumeau si la silice séparée après l'attaque par l'acide chlorhydrique ne contient point du manganèse, comme cela peut se présenter lorsque le minerai essayé renferme du silicate de manganèse. Dans ce cas, la gangue est désagrégée par les carbonates alcalins et le nitre, puis dissoute dans l'acide azotique et bouillie avec du chlorate de potasse pour séparer le manganèse.

Ce procédé peut être appliqué au dosage du manganèse métal dans les peroxydes natifs, dans ce cas il est inutile de séparer la gangue; il ne nécessite pas, comme le procédé Pattinson, l'emploi d'un grand nombre de réactifs et de liqueurs titrées, et on n'a pas à craindre l'influence des métaux qui, comme le plomb, le nickel, le cobalt, etc., peuvent former des peroxydes en milieu alcalin, par le chlore ou le brome.

Dans la *Revue de chimie industrielle* du 15 novembre 1892, M. Campredon appelle l'attention sur le dosage du manganèse par le procédé Guyard. Nous avons eu l'occasion d'expérimenter ce procédé qui nous a donné de bons résultats. On sait que ce procédé de dosage est basé sur l'oxydation du chlorure manganeux en liqueur neutre, par le permanganate de potasse, d'après l'équation suivante :



Il convient tout particulièrement pour l'essai des fontes spéciales Spiegel-Silico-Spiegel, les aciers manganèse et les ferro-manganèse.

Voici le mode opératoire indiqué par M. Campredon : La matière est attaquée par l'eau régale ; on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide azotique, puis on reprend par l'acide chlorhydrique. La liqueur, qu'il n'est pas utile de filtrer, est maintenue à 80° et additionnée d'un excès d'oxyde de zinc ou du carbonate de chaux pour précipiter le fer et neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique.

(1) *Moniteur scientifique*, septembre 1892.

On agite énergiquement; on fait environ un demi-litre en étendant d'eau chaude, puis on verse une solution titrée de permanganate de potasse au moyen d'une burette graduée jusqu'à coloration rose. Par une agitation circulaire très énergique, le précipité floconneux se sépare et il est facile, avec un peu d'habitude, de saisir nettement la fin de l'opération.

La liqueur de permanganate de potasse est titrée au moyen d'une solution de chlorure de manganèse, que M. Campredon conseille de préparer en décomposant une solution très concentrée de permanganate de potasse par l'acide chlorhydrique étendu. Le précipité est lavé parfaitement, séché et transformé en Mn^3O^4 par calcination au rouge blanc. Cet oxyde qui contient 72,08 0/0 de manganèse, dissous dans l'acide chlorhydrique, sert à préparer la solution de chlorure de manganèse nécessaire pour le titrage du caméléon. 1,387 de cet oxyde qu'on met en dissolution chlorhydrique dans un litre, donne une solution dont un centimètre cube renferme 8,001 de manganèse.

M. Campredon recommande d'ajouter le caméléon jusqu'à obtention d'une teinte franchement rosée, quitte à retrancher du nombre de divisions employées, celles qui correspondent à la teinte forcée, et d'essayer à blanc tous les réactifs de façon à déterminer les constantes qu'il faut retrancher pour l'établissement du titre et pour chaque dosage.

Pour obtenir de bons résultats, il convient d'opérer sur 2 grammes pour toutes les matières qui renferment au moins 0,05 0/0 de manganèse sur 1 à 0,5 pour 5 0/0 et, enfin, demi ou quart de gramme pour les substances beaucoup plus riches en manganèse.

Observation sur le titrage chlorométrique. — Dans les essais de minerais de manganèse, on demande souvent, outre la teneur en manganèse métal, le titre chlorométrique.

D'après la méthode de Gay-Lussac, la prise d'essai doit être de 3^{gr},98 de peroxyde de manganèse, tandis qu'il résulte de déterminations plus rigoureuses sur le poids du litre de chlore, que la prise d'essai ne doit être que de 3^{gr},884. C'est ce chiffre qui est adopté au ministère des Postes et Télégraphes pour l'essai des oxydes de manganèse destinés aux piles, et par plusieurs analystes, alors que beaucoup d'autres continuent à employer la prise d'essai indiquée par Gay-Lussac, soit 3^{gr},98. Les titres obtenus dans les deux cas sont donc différents, et il peut en résulter des difficultés entre vendeurs et acheteurs; il est donc à désirer que les chimistes analystes se mettent d'accord sur ce point, ou tout au moins qu'ils spécifient dans leur bulletin d'analyse, sur quelle prise d'essai ils ont opéré.

N° 51. — Analyse des galènes impures et nouveau mode de détermination du cuivre et du zinc; par M. Ferdinand JEAN.

Le dosage du plomb et de l'argent, par la voie sèche, dans les galènes mélangées de blende, de cuivre pyriteux et de sulfures d'antimoine et d'arsenic, présente de grandes difficultés, et les résultats laissent beaucoup à désirer sous le rapport de l'exactitude. On sait, en effet, que la présence du sulfure d'antimoine dans la galène s'oppose à l'emploi du creuset de fer pour la fusion, que le zinc, l'arsenic, l'antimoine contribuent à augmenter la volatilisation de l'argent, et que la coupellation du culot de plomb est extrêmement difficile, lorsqu'il contient des métaux étrangers, tels que le cuivre, le zinc, etc. La voie mixte, qui est souvent employée pour l'essai des galènes dans les établissements métallurgiques, ne donne pas des résultats beaucoup plus satisfaisants lorsqu'on l'applique à des galènes impures.

Nous avons cherché une méthode plus convenable permettant non seulement de doser le plomb et l'argent par la voie sèche avec plus de rigueur, mais encore de doser les autres métaux qu'on peut rencontrer mélangés avec la galène. Nous décrirons la méthode à laquelle nous nous sommes arrêté, en prenant pour exemple l'analyse complète d'une galène impure contenant de la blende, des sulfures de cuivre, de zinc, d'antimoine et d'arsenic; au cours de cette description, nous aurons l'occasion d'indiquer un nouveau mode de détermination du cuivre et du zinc.

I. — Séparation des sulfures d'antimoine et d'arsenic.

25 à 30 grammes du minerai, finement porphyrisé et passé au tamis de soie, sont portés pendant une heure environ à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, avec une solution concentrée de sulfure de sodium additionnée de soufre en poudre; on remue fréquemment et on remplace l'eau au fur et à mesure de l'évaporation; puis on étend d'eau, on laisse déposer, on décante la solution claire et on lave le minerai par décantations successives.

Dans ces conditions, les sulfures d'antimoine et d'arsenic, qui forment des sulfo-sels solubles, passent en solution et sont séparés des autres sulfures.

II. — Dosage de l'antimoine et de l'arsenic.

Pour doser l'antimoine et l'arsenic, on acidifie par l'acide chlorhydrique la solution et l'on recueille sur un filtre les sulfures précipités; on les sèche et on en prend le poids. On en pèse une

partie aliquote, si les sulfures d'antimoine et d'arsenic sont en quantité notable ; dans le cas contraire, on opère sur la totalité des précipités qu'on attaque par l'acide chlorhydrique concentré additionné d'acide nitrique ou de chlorate de potasse à une température modérée.

Lorsque les sulfures sont dissous, on filtre pour séparer le soufre que l'on pulvérise et traite à nouveau par l'eau régale, afin d'enlever les traces de sulfures qui auraient pu échapper à la première attaque. La solution contenant les chlorures d'antimoine et d'arsenic est alors concentrée fortement ; on ajoute de l'acide chlorhydrique à plusieurs reprises et on s'assure, avec un papier amidonné ioduré, que la solution bouillante ne dégage plus de chlore, et l'on en fait 100 centimètres cubes.

Sur 25 centimètres cubes de cette solution, on dose l'antimoine par le procédé de M. Weil, au moyen d'une solution titrée de protochlorure d'étain en présence de 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre contenant 0^{re},7 de cuivre. La solution d'étain étant titrée par rapport à 0,1 de cuivre, on calcule à combien de cuivre correspondent les centimètres cubes de solution d'étain employés pour réduire les chlorures cuivrique et antimonique ; on retranche du cuivre calculé le cuivre ajouté pour le titrage, et, en multipliant le cuivre restant par 0,66214, on obtient l'antimoine qui se trouvait en solution.

Nous nous sommes assuré que, dans ces conditions, la présence de l'arsenic n'a aucune influence sur le titrage de l'antimoine.

Pour doser l'arsenic, on ajoute dans 25 centimètres cubes de la solution des chlorures d'antimoine et d'arsenic un excès d'acide tartrique, et on précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien, d'où l'on calcule l'arsenic contenu dans le minerai.

III. — *Dosage du plomb et de l'argent.*

Le minerai, débarrassé de l'antimoine et de l'arsenic par le traitement au sulfure de sodium, est desséché dans sa capsule, puis pulvérisé avec 10 grammes de nitrate d'ammoniaque sec.

Ce mélange est projeté par portions dans un têt en fer chauffé au rouge à peine naissant. Sous l'action du nitrate d'ammoniaque, les sulfures sont transformés en oxydes formant une masse spongieuse facile à détacher du têt et à pulvériser. On renouvelle trois ou quatre fois le traitement par le nitrate d'ammoniaque pour assurer la complète décomposition des sulfures métalliques ; enfin on pulvérise la masse et on la fait digérer dans une capsule de por-

celaine avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, de façon à dissoudre les oxydes de zinc et de cuivre ; il se forme une petite quantité de chlorure de plomb, mais la majeure partie du plomb reste à l'état d'oxyde.

Après digestion, on étend d'environ 500 centimètres cubes d'eau et on laisse en repos pour séparer le chlorure de plomb, qui entraîne en même temps le chlorure d'argent qui a pu se former. On décante le liquide clair, on lave le résidu par décantations successives et l'on réunit toutes les liqueurs.

La solution acide, contenant le zinc et le cuivre, est alors additionnée d'un peu de phosphate de soude pour précipiter le chlorure de plomb, le manganèse, la magnésie et la chaux, de sel ammoniac, puis d'un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et l'on recueille le précipité sur un filtre. Ce précipité est séché, détaché du papier et joint au résidu principal contenant le plomb et l'argent, et le tout, une fois desséché, est fondu au creuset de terre avec du carbonate de soude, un peu de borax et 1 à 2 grammes de farine. Le culot de plomb provenant de la fonte est pesé, puis passé à la coupelle pour obtenir l'argent.

IV. — *Dosage du cuivre et du zinc.*

La liqueur ammoniacale obtenue dans le traitement précédent contient en solution le cuivre et le zinc. Pour doser ces deux métaux, nous employons le procédé suivant, qui donne de bons résultats.

On détermine le titre d'une solution de sulfure de sodium par rapport à un poids donné de zinc en solution ammoniacale carbonatée, puis le titre de cette même solution de sulfure de sodium par rapport à un poids donné de cuivre tenu en solution ammoniacale carbonatée, en se servant comme indication d'un papier au carbonate de plomb que l'on recouvre avec un morceau de papier à filtre poreux sur lequel on dépose une goutte de liqueur ; la fin du titrage est indiquée par l'apparition d'une tache brunâtre sur le papier au carbonate de plomb.

Ces deux titres étant établis, on étend d'eau la solution ammoniacale des deux métaux de façon à faire 1 litre de solution, et l'on en mesure 10 ou 20 centimètres cubes que l'on titre avec la solution de sulfure de sodium, et l'on note le volume de cette solution qui a été employée pour précipiter le cuivre et le zinc à l'état de sulfures.

La solution ammoniacale, contenant les sulfures de cuivre et de zinc, est alors rendue acide par l'acide chlorhydrique et maintenue

à 60° environ jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de bulles gazeuses, puis filtrée pour séparer le sulfure du cuivre. La solution filtrée est alors portée à l'ébullition pour chasser complètement l'hydrogène sulfuré; on l'additionne d'un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et on la titre avec la solution de sulfure de sodium, qui précipite le zinc à l'état de sulfure. Retranchant le volume de liqueur de sulfure de sodium employé pour précipiter les deux métaux, et connaissant le titre de la solution du sulfure de sodium par rapport au zinc et au cuivre, il devient facile de calculer la teneur du minerai en cuivre et en zinc.

Dans les galènes blendeuses ne contenant pas d'antimoine, le dosage du plomb et de l'argent par la voie mixte peut s'obtenir en transformant les sulfures en oxydes par calcination avec le nitrate d'ammoniaque et en séparant le zinc, comme nous l'avons indiqué, au moyen de l'ammoniaque.

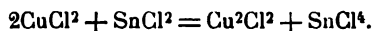
N° 52. — Dosage volumétrique du cuivre, du fer, de l'antimoine et du zinc en poudre; par M. Ferdinand JEAN.

Bien que le procédé de M. Frédéric Weil ait été publié vers 1869, nous avons constaté qu'il était peu employé par les analystes français alors qu'au contraire il est très usité en Allemagne et en Angleterre, nous pensons donc devoir appeler l'attention sur cet excellent procédé.

Dosage du cuivre. — Le procédé repose sur les principes suivants :

1° En présence de l'acide chlorhydrique en grand excès la moindre trace de cuivre est décelée par une teinte jaune verdâtre prononcée.

2° Le chlorure stanneux transforme instantanément les sels cuivriques, dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, en sels cuivreux incolores. La réaction a lieu selon la formule.



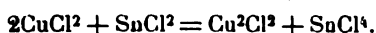
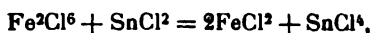
Le volume d'une solution de chlorure stanneux, préalablement titrée par rapport à une quantité déterminée de cuivre pur, que l'on a dû employer pour obtenir la décoloration absolue de la solution chlorhydrique jaune verdâtre et bouillante de la substance cuprifère à analyser, indique par conséquent avec la plus grande exactitude la quantité de cuivre renfermée dans cette dernière.

En titrant à l'ébullition, le matras se trouve constamment rempli de vapeur chlorhydrique, ce qui empêche, pendant le titrage la moindre réoxydation, aux dépens de l'air, du chlorure cuivreux formé.

La solution de chlorure stanneux nécessaire pour le titrage est obtenue en dissolvant 4^{rs}5 à 5 grammes de chlorure stanneux cristallisé dans 100 grammes d'eau et 30 grammes d'acide chlorhydrique; ou en fait 500 centigrammes en l'étendant d'eau acidulée d'environ 40 0/0 de son volume d'acide chlorhydrique. La solution de sulfate de cuivre qui sert à établir le titre de la solution d'étain, renferme 0^{rs}1 de cuivre par 10 centigrammes.

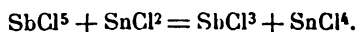
Les titrages s'effectuent dans un matras de verre bien blanc, en présence de 25 centigrammes d'acide chlorhydrique; lorsque la solution cuprique est à l'ébullition, on y verse goutte à goutte la solution d'étain; on voit l'intensité de la couleur diminuer de plus en plus, lorsque la réduction est achevée la liqueur devient immédiatement incolore.

Le titrage du peroxyde de fer peut être obtenu dans les mêmes conditions par le chlorure stanneux. Le volume de chlorure d'étain employé indique la quantité de fer exprimée par sa quantité équivalente en cuivre; on n'a donc qu'à multiplier le résultat par le coefficient 0,88238 pour connaître la teneur en fer métallique en centièmes, ainsi qu'il résulte des formules ci-dessous.



Pour titrer simultanément le cuivre et le fer renfermés dans le corps à analyser, on détermine sur une prise d'essai le volume de solution de chlorure stanneux nécessaire pour réduire les deux métaux cuivre et fer, à l'état de protochlorure; puis sur une seconde prise d'essai que l'on fait bouillir avec de la grenaille de zinc pour séparer le cuivre et que l'on oxyde ensuite par le permanganate de potasse, on titre le fer seul au moyen du chlorure d'étain.

Titration de l'antimoine. — Le chlorure stanneux transforme instantanément le chlorure antimonique (SbCl^5) en chlorure antimonieux (SbCl^3) incolore, selon la formule suivante :



En ajoutant à la solution de chlorure antimonique un volume déterminé d'une solution de cuivre à titre connu et un grand excès d'acide chlorhydrique, le mélange se colore en jaune verdâtre. Le volume de chlorure d'étain, titré sur cuivre qu'on emploie pour décolorer le mélange, indique la somme de cuivre et d'antimoine.

En défalquant de ce volume celui qui correspond à la quantité connue de cuivre ajoutée, on a le volume de chlorure d'étain afférent à la réduction du chlorure antimonique, d'où l'on calcule la

quantité d'antimoine pur, en multipliant le poids du cuivre par 0,96214.

Lorsque la matière à analyser contient du cuivre et de l'antimoine, on détermine le volume de chlorure d'étain nécessaire pour la réduction des deux chlorures, puis soit par un courant d'air, soit par addition de permanganate de potasse on réoxyde le cuivre, que l'on titre avec le chlorure d'étain, le chlorure antimonieux n'est pas oxydé dans ces conditions et le second titrage correspond au cuivre seul.

Dosage du zinc en poudre. — En traitant une quantité déterminée de zinc en poudre par un excès d'une dissolution de cuivre neutralisée, à titre connu, le zinc métallique renfermé dans la prise d'essai précipite du cuivre équivalent pour équivalent. En tirant ensuite l'excédent du cuivre resté en solution au moyen du protochlorure d'étain, la différence avec la quantité totale de cuivre employée, indique le cuivre précipité par le zinc. En multipliant ce chiffre par le coefficient 1,0236, on aura la quantité de zinc pur renfermée dans la prise d'essai.

Nous rappellerons que dans une note présentée à l'Académie des sciences, en 1870, nous avons appliqué le procédé de M. F. Weil à l'essai des nitrates, chlorates, bioxydes, peroxydes.

**N° 53. — Note sur l'emploi des superphosphates ;
par M. Jules JOFFRE.**

Il m'a paru intéressant de faire quelques expériences ayant pour but de chercher à élucider comment l'acide phosphorique des superphosphates peut être utilisé par les végétaux. Car la théorie qui est admise aujourd'hui m'a toujours paru laisser à désirer sur certains points.

On professe, en effet, que l'acide phosphorique qui existe dans les superphosphates à l'état de combinaison soluble dans l'eau, ne pourrait rester à cet état sans corroder les racines des plantes, et qu'il repasse, de suite, à l'état insoluble une fois mis dans le sol. Que c'est grâce à une propriété dissolvante des racines qu'il peut être absorbé par les végétaux, et que ce qui constitue la supériorité des superphosphates sur les phosphates simplement moulus, c'est la dissémination plus parfaite de l'acide phosphorique dans la terre arable.

Il est certain que dans le sol, il y a une insolubilisation notable, mais ne serait-il pas possible qu'une partie du phosphate soluble soit absorbé directement par les plantes ?

Cela expliquerait la supériorité des superphosphates d'une façon

bien plus rationnelle que la simple dissémination du phosphate simplement moulu. Dissémination qui a son importance sans doute, mais qui ne me paraît pas suffisante pour expliquer la supériorité des superphosphates.

Il est reconnu, en effet, par les essais agricoles, que dans les terres ayant besoin d'engrais phosphatés les phosphates simplement moulus ont une action, mais que cette action est toujours faible, tandis qu'avec les superphosphates, on obtient des résultats bien supérieurs. Il n'y a que dans les terres de la Bretagne et dans certaines terres spéciales que l'action du phosphate insoluble est égale à celle des superphosphates.

J'ai entrepris, dans le but de chercher à répondre à la question posée plus haut, une série d'expériences qui me semblent de nature à faire modifier, dans une certaine limite, les opinions admises aujourd'hui.

D'abord, la corrosion des racines par les composés solubles de l'acide phosphorique qui se trouvent dans les engrais, n'est pas si violente qu'on le dit.

Il y a lieu, en effet, de faire une distinction. Sans doute les dissolutions concentrées nuisent aux plantes. Mais lorsque les dissolutions sont très étendues, comme cela arrive en agriculture, il n'en est pas de même. C'est ce que j'ai fait observer, il y a déjà plusieurs années, en m'appuyant sur des expériences dans lesquelles je faisais végéter des jacinthes dans des dissolutions contenant du phosphate monocalcique et même de l'acide phosphorique libre.

Il faut aussi faire une distinction entre les composés solubles dans lesquels l'acide phosphorique se trouve engagé.

Dans les engrais, l'acide phosphorique en combinaison soluble dans l'eau s'y rencontre principalement à trois états. A l'état de phosphate monocalcique ; c'est ainsi qu'il se trouve en plus grande quantité. A l'état de phosphate d'ammoniaque dans certains engrais. Et à l'état d'acide phosphorique libre en quantité minime dans les superphosphates.

J'ai dernièrement fait absorber des quantités notables de phosphate monocalcique et de phosphate d'ammoniaque à des plantes en les cultivant, pendant un certain temps, dans de l'eau contenant ces corps en dissolution. Ces mêmes plantes, transplantées ensuite dans la terre, ont continué leur végétation, sans souffrir autrement que par le fait de la transplantation qui cause toujours un temps d'arrêt dans le développement des plantes.

Comme on devait s'y attendre, l'acide phosphorique libre a, sur

les végétaux, une action bien plus corrosive que les deux autres composés. Mais, par contre, il ne se rencontre qu'en proportion bien plus faible dans les engrais.

On voit donc, par ces expériences, que les dissolutions des combinaisons solubles de l'acide phosphorique, qui se trouvent dans les engrais, ne sont pas aussi corrosives que l'on l'a cru jusqu'à présent ; à condition qu'elles soient très étendues, comme cela a lieu dans la pratique agricole.

Maintenant, la partie soluble de l'acide phosphorique des superphosphates est-elle insolubilisée immédiatement après l'épandage dans la terre arable ? Je ne le crois pas ; du moins dans un grand nombre de cas.

Les expériences de Wœlcker, sur lesquelles on s'appuie justement pour établir ce prompt retour à l'état insoluble, démontrent au contraire une transformation progressive.

Avec certains sols, ce chimiste a trouvé, qu'après vingt-six jours, il restait encore en dissolution le quart du phosphate soluble employé.

J'ai fait une expérience analogue et après avoir répandu sur la terre du superphosphate dans une proportion qui représentait 1000 kilogrammes par hectare et avoir arrosé cette terre de manière à imiter, autant que possible, l'action de la pluie, j'ai obtenu les résultats suivants.

Après treize jours, il y avait encore 19 0/0 de l'acide phosphorique soluble mis en expérience qui n'avait pas été insolubilisé.

Un autre dosage, fait un mois et demi après la mise en expérience, m'a démontré que 10 0/0 de l'acide phosphorique soluble avait résisté à l'insolubilisation.

Le retour à l'état insoluble n'est donc pas aussi prompt que l'on l'admet généralement.

Il est vrai que M. Lefranc a publié dernièrement des expériences, dans lesquelles il a constaté une insolubilisation bien plus rapide. Mais avec une matière aussi complexe que la terre arable, on doit s'attendre à des résultats différents suivant les échantillons de terre employés : et ce qu'a obtenu M. Lefranc, peut expliquer les résultats restreints que l'on obtient avec les superphosphates dans certains sols.

Dans la théorie actuelle, on fait intervenir une action spéciale des racines, dont le résultat serait de dissoudre les phosphates, qui se trouvent à leur portée, pour les absorber une fois cette dissolution opérée.

Cette action me paraît problématique, ou tout au moins, si elle existe, elle ne doit être que très faible.

En effet, lorsqu'on plonge les racines de diverses plantes dans de l'eau colorée par de l'Orangé III, on n'y voit pas apparaître la coloration qui dénoterait la présence d'acides forts et par suite capables de dissoudre les phosphates.

Lorsqu'on fait cette expérience en mettant à la place d'Orangé III un peu de phénol-phtaléine dont on a fait apparaître la coloration par des traces d'eau de chaux, on voit bien la liqueur se décolorer légèrement, mais cela peut très bien s'expliquer par un dégagement d'acide carbonique. On sait, en effet, que les racines dégagent de cet acide.

Comme preuve de cette action dissolvante des racines, on cite l'expérience de Sachs, dans laquelle une plaque de marbre poli garde l'empreinte des racines posées sur elle.

Mais cette expérience, à mon avis, peut parfaitement ne pas démontrer autre chose que le dégagement de l'acide carbonique provenant des racines. En effet, l'acide carbonique forme, avec le carbonate de chaux, un bicarbonate qui est bien plus soluble que le carbonate neutre, et ce bicarbonate, en se dissolvant, enlève le poli du marbre sur les points où il s'est produit.

Voici d'ailleurs une expérience qui semble montrer, sous leur véritable jour, les conséquences que l'on peut tirer de l'expérience de Sachs. J'ai placé une racine entre une plaque de marbre et la face naturellement polie d'un cristal d'apatite de Burgess. J'ai placé le tout dans la terre et j'ai laissé végéter la plante pendant environ trois mois. Eh bien, au bout de ce temps, les racines avaient parfaitement marqué leur empreinte sur le marbre, tandis qu'elles n'avaient laissé aucune trace sur la face de l'apatite de Burgess.

La faculté dissolvante des racines ne s'était donc produite que sur le marbre et non pas sur le phosphate ; ce qui permet de penser que l'expérience de Sachs ne donne de résultat que par suite du dégagement d'acide carbonique des racines et de la formation du bicarbonate de chaux.

Or, si le phosphate tricalcique est un peu plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure, la différence est faible et ne peut avoir d'influence marquée sur les résultats.

Dans l'expérience que j'ai faite, il convient de n'employer que du phosphate pur. Si on employait une plaque d'os poli, les racines y laisseraient leur empreinte comme sur le marbre. Mais cela tient à ce que les os contiennent une forte proportion de carbonate

de chaux et que ce carbonate disparaissant à l'endroit des racines, le phosphate s'y désagrège et l'empreinte se produit.

Voici d'ailleurs une autre expérience, qui me paraît tout à fait concluante, et qui laisse peu de place à l'hypothèse de la puissance dissolvante des racines.

J'ai transplantée une petite betterave dans du phosphate des Ardennes pur et bien moulu et je l'y ai laissé en végétation pendant environ un mois. Chaque extrémité des racines se trouvait donc en contact avec une parcelle de phosphate. J'ai mis fin à l'expérience, et après avoir bien lavé la betterave, j'ai dosé le phosphate qu'elle contenait, en prenant les précautions nécessaires pour qu'aucune perte de phosphore n'ait lieu pendant l'incinération. Dans ces conditions, pour une betterave de 16^{gr} 5, j'ai trouvé 0^{gr} 016 d'acide phosphorique, soit 1/1000^e environ; ce qui est la teneur ordinaire.

Tandis qu'une betterave, presque du même poids, soumise à l'action du phosphate monocalcique avait absorbé, en peu de jours, le triple de cette quantité.

Cette faculté dissolvante des racines ne me paraît donc pas exister, ou du moins, elle ne peut être, suivant moi, que très faible. Et il me paraît bien plus rationnel de penser que le phosphate tricalcique agit simplement par sa petite solubilité dans l'eau de la terre arable, ou bien par suite de conditions spéciales, comme dans les terres des landes de la Bretagne.

On voit donc que la théorie admise aujourd'hui n'explique pas suffisamment la supériorité du phosphate soluble sur le phosphate insoluble; supériorité qui est cependant constatée par les essais agricoles.

Sans doute, le phosphate insoluble produit toujours un effet sur la végétation, et dans certains cas particuliers, un effet égal à celui produit par le phosphate soluble. Mais ce qu'il faudrait expliquer, c'est, pourquoi l'acide phosphorique, en combinaison soluble dans l'eau, produit dans la plupart des terres une action bien supérieure à celle du phosphate insoluble.

Eh bien, ne serait-on pas en droit de se demander, si l'acide phosphorique soluble dans l'eau n'entre pas dans l'organisme végétal dans l'état de combinaison dans laquelle il se trouve dans les engrais.

C'est-à-dire à l'état de phosphate monocalcique et de phosphate d'ammoniaque, et même pour de faibles quantités à l'état d'acide phosphorique libre.

Nous avons vu que dans la terre arable l'insolubilisation de l'acide

phosphorique n'était pas immédiate ; qu'au contraire cet acide y restait un certain temps à l'état soluble. Pendant cette période, les plantes pouvaient-elles absorber une quantité de phosphate soluble, capable d'expliquer la supériorité des engrais contenant de l'acide phosphorique en combinaisons solubles dans l'eau.

Pour s'en rendre compte, il fallait étudier comment ces combinaisons pouvaient être absorbées par les plantes.

J'ai donc établi les expériences suivantes :

J'ai retiré des plantes de la terre où elles avaient poussé, en ayant soin autant que possible de ne briser aucune de leurs racines. J'ai enlevé par des lavages toute la terre adhérente. J'ai plongé alors les racines de ces plantes dans des tubes contenant des solutions de phosphates et j'ai exposé la partie aérienne à une vive lumière. J'avais bouché les tubes avec un bouchon qui ne laissait passer que la tige de la plante afin qu'il ne puisse pas y avoir d'évaporation dans l'air.

Dans ces conditions il y a eu, comme on devait s'y attendre, une grande absorption et évaporation à travers les tissus de la plante.

On pouvait alors se demander ou bien s'il s'établirait un équilibre entre la teneur en acide phosphorique des liquides circulant dans sa plante et la teneur du liquide où trempaient les racines. Ou bien si l'eau en entrant dans le végétal y entraînerait le phosphate qu'elle tenait en solution et si ce phosphate resterait dans la plante.

Eh bien, c'est entre ces deux suppositions que se trouve le résultat de mes expériences.

L'eau entraîne dans la plante l'acide phosphorique en combinaisons solubles qu'elle contient et ce dernier reste en grande partie dans le végétal. Mais pas entièrement ; c'est-à-dire qu'il n'en reste pas autant que l'eau évaporée par la plante en contenait.

Ainsi, par exemple, j'ai pris une petite betterave et j'ai plongé ses racines dans une solution de phosphate monocalcique. Cette solution mesurait 53 centimètres cubes et contenait en acide phosphorique à l'état de phosphate monocalcique 0^{gr},0495.

Au bout de peu de jours, il y avait 33 centimètres cubes de la solution d'évaporée par la plante. Le reste de la solution (20 centimètres cubes contenait en acide phosphorique 0^{gr},0230.

La différence représente la quantité absorbée et retenue par la plante ; soit 0^{gr},0265. Quantité que l'on retrouve en incinérant avec les précautions voulues et en dosant l'acide phosphorique dans les cendres.

Cette petite betterave pesait à l'état vert 13^{gr},5 et à l'état sec

1^{re}, 5. Elle contenait donc 12 grammes d'eau. Ces 12 grammes d'eau comparés à la quantité d'acide phosphorique absorbé par la plante, sont dans la proportion de 1,000 parties d'eau pour 2,21 d'acide phosphorique, ce qui est bien supérieur à la proportion de la solution employée à l'expérience qui est de 1,000 parties d'eau pour 0,93 d'acide phosphorique et à celle de la solution restante qui est de 1,000 pour 1,15.

D'un autre côté les 33 centimètres cubes d'eau évaporés contenaient 30 milligrammes d'acide phosphorique tandis qu'ils n'ont fait entrer dans la plante que 26 milligrammes et demi.

On voit donc qu'il s'est produit, en peu de jours, dans cette betterave, une accumulation d'acide phosphorique qui sans être proportionnelle à l'eau évaporée par la plante, n'en est pas moins notable. Cette accumulation de l'acide phosphorique aurait ainsi permis un développement ultérieur du végétal.

Dans d'autres expériences j'ai pu accumuler un poids d'acide phosphorique jusqu'à dix fois supérieur à celui normalement contenu dans une plante de la grosseur de celle mise en expérience.

Cette quantité d'acide phosphorique ainsi emmagasinée pourrait certainement avoir une influence considérable sur le développement des récoltes et expliquer la supériorité des engrais à base d'acide phosphorique dans l'eau.

Je dois répondre à une objection qui se présente de suite à l'esprit. Dans les expériences que j'ai faites sur des plantes ainsi déracinées, on peut se demander, si, en enlevant les plantes de la terre, certaines racines ne se seraient pas brisées malgré toutes les précautions prises, et, dans ce cas, si les choses se passeraient de même avec une plante dont les racines n'auraient pas été touchées.

Pour enlever tout doute, j'ai semé une graine dans du sable pur et lorsque la plante a été suffisamment développée, j'ai arrosé le sable avec une dissolution étendue de phosphate monocalcique, puis, au bout d'un certain temps, j'ai mis fin à l'expérience et j'ai dosé ce qui restait de phosphate dans le sable. En opérant ainsi je suis arrivé à des résultats tout à fait semblables à ceux obtenus dans mes autres expériences. On ne peut donc tirer aucune objection de ce que certaines racines ont pu être endommagées en déracinant les plantes pour les mettre en expérience.

Lorsqu'on s'occupe de la formation des végétaux, il faut toujours envisager séparément l'absorption et l'assimilation. Or, l'ensemble des essais agricoles me paraît démontrer d'une façon positive que, dans la question qui nous occupe, l'assimilation doit suivre l'absorption. En effet, dans les expériences culturales, les

végétaux reçoivent, des phosphates solubles dans l'eau, une action bienfaisante qui fait que les récoltes augmentent. Il est donc certain qu'une fois absorbés ces phosphates sont ensuite assimilés.

En résumé, les expériences que je viens de décrire, me semblent démontrer qu'il n'y a rien d'impossible à ce que les combinaisons, solubles dans l'eau, de l'acide phosphorique, que les engrais contiennent, ne soient directement absorbées par les végétaux et assimilés par eux.

**N° 54. — Fabrication des extraits de bois tinctoriaux ;
par MM. A. et P. BUISINE.**

M. Mafat a publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* (1) un mémoire très intéressant sur la fabrication des extraits de bois tinctoriaux ; c'est une revue très complète de cette industrie dont nous extrayons les passages suivants.

En 1829, Meissonnier, le premier, fabriqua en France des extraits pour imprimeurs sur étoffes de laines. Cette industrie végéta jusqu'en 1835.

En 1842-1843, Panay était parvenu à extraire des jus du bois de campêche des cristaux d'une couleur rouge foncée, presque noire à la surface, qui n'étaient autres que de l'hématéine plus ou moins pure (hémateine oxydée).

Pour arriver à ce résultat, il opérait sur du bois de campêche découpé ayant été mis en tas, et pendant des semaines, journellement arrosé d'eau et remué.

Varillat, en 1855, se servit le premier pour la concentration des jus du bois de campêche d'appareils à évaporer dans le vide, calqués sur ceux employés dans l'industrie des sucres.

Il existe actuellement 44 fabriques d'extraits en Europe, et 5 en Amérique.

L'auteur passe ensuite en revue les conditions dans lesquelles se fait l'achat des bois de teinture, et indique les droits d'entrée sur les extraits de bois tinctoriaux dans divers États de l'Europe.

Les divers bois servant à fabriquer des extraits sont :

1° *Le campêche* (2). — Son introduction en Europe date de la découverte de l'Amérique par les Espagnols qui le désignait sous le nom de « palo campechio ». L'arbre, (*hematoxylon campechianum*) atteint une hauteur de 10 à 15 mètres, mais le tronc seul est employé en teinture.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1890, t. 3, p. 36.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1891, p. 361-452.

Le campêche importé en Europe provient principalement de Carmen (Basse-Californie), de l'Etat de Campêche au Mexique, du Honduras, du Yucatan, de Saint-Domingue, de Haïti, de la Guadeloupe, de la Martinique, de la Trinité, de la Jamaïque et de Cuba. Les bois de campêche employés de préférence dans la fabrication des extraits de bois tinctoriaux, proviennent de l'île d'Haïti, et sont appréciés suivant leurs zones de croissance. Les variétés les plus employées au Havre sont celles de Fort-Liberté, du Cap, d'Aquin, de Saint-Marc et de Monte-Christi. Les rendements en extrait des bois de campêche de la Jamaïque, sont non seulement inférieurs en quantité à ceux des bois de Haïti, mais ils le sont encore en qualité ; la couleur en est moins belle, et les extraits faits avec des bois de cette provenance manquent d'intensité. Les racines de campêche de la Jamaïque sont également employées grâce à leur bas prix relatif, mais la matière colorante que l'on en retire laisse à désirer sous tous les rapports, et, de plus, le découpage de ces racines par les machines est à peu près impraticable.

Les bois de campêche Laguna, Carmen, Honduras, Yucatan, tout en étant de la même famille de bois, donnent des teintes différentes ; les couleurs en sont plus fines, mais elles manquent de fond et ne permettent pas d'arriver au noir aussi économiquement qu'avec les bois d'Haïti.

Les bois de la Guadeloupe, de la Martinique, etc., sont moins estimés, et on ne les emploie comme ceux de la Jamaïque, que par suite de la rareté de ceux d'Haïti.

2° *Les bois jaunes* (1) (*morus tinctoria*). — Ils viennent généralement du Mexique ou des Etats voisins, des Antilles et de l'Amérique du Sud.

Le plus estimé des bois jaunes est celui de l'île de Cuba, qui arrive en beau bûchage très sain et de couleur jaune orangé, c'est un bois dur, compact et lourd.

Le plus employé dans la fabrication est sans contredit le bois jaune du Nicaragua qui nous est envoyé par le port de Corinto dont il conserve le nom ; c'est un bois lourd, serré et d'une belle couleur jaune orangé.

On range encore parmi les bois jaunes, un arbrisseau, le fustet (*rhus cotinus*), dont le branchage refendu et dépouillé de son écorce sert à la teinture.

Le fustet d'Amérique est bien estimé ; sa matière colorante est

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1891, t. 6, p. 73 et 78.

jaune rougeâtre, très soluble dans l'eau bouillante et assez riche en tannin; elle a une grande analogie avec celle produite par la graine de Perse (*rhammus tinctoria*); aussi, les extraits de cette baie sont-ils fréquemment mélangés d'extrait de fustet.

3° *Bois rouges.* — Le bois de Fernambouc vient du Brésil et de la Jamaïque, ce bois est dur, compact, et plus dense que l'eau; sa couleur est rouge noirâtre lorsqu'il a été pendant longtemps exposé à l'air.

Les bois de Nicaragua, Bahia, Sainte-Marthe et Lima (*cœsalpinia brasiliensis*) sont tirés du Mexique, du Nicaragua, de la Californie, des Philippines et du Brésil.

Les plus estimés parmi ces derniers bois sont le Sainte-Marthe et le Lima qui se rapprochent le plus du fernambouc sous le rapport des nuances que l'on en tire.

Les bois de sapan, (*cœsalpinia sapan*) viennent de l'Inde, de la Réunion, de Ceylan, de Siam, de Manille, de la Chine et du Japon; les couleurs fournies par le sapan ont beaucoup de ressemblance avec celles produites par le bois de Sainte-Marthe; elles sont, il est vrai, moins abondantes mais par contre plus vives.

Les différentes espèces de bois rouge citées paraissent ne renfermer qu'une seule et même matière colorante appelée brésiline par Chevreul qui le premier, l'a isolée.

Les extraits de bois rouges liquides ou solides, sont souvent additionnés d'acide arsénieux ou de sels d'étain qui en avivent ou modifient les nuances.

Un extrait rouge sec pur, de bonne fabrication, représente en richesse colorante, douze fois son poids de bois moulu. Il est à remarquer, pour les bois rouges, que le cœur du bois seul est riche en matière colorante.

Il est d'autres bois rouges dont la couleur est insoluble ou fort peu soluble dans l'eau, tels que le santal (*ptérocarpus santalium*) le caliatour, le barwood et le camwood. Le santal nous vient d'Asie, de Ceylan, de Madagascar, des côtes de Coromandel, de l'Australie et de l'Indo-Chine, le caliatour est importé de Caliatour et de Madagascar, le barwood et le camwood de Sierra-Leone en Afrique. Ces bois, réduits en poudre très fine, sont directement employés pour la teinture des draps, mais n'offrent pas d'intérêt pour le fabricant d'extraits.

L'introduction en teinture des couleurs d'aniline a considérablement réduit la consommation des bois rouges, notamment ceux de Fernambouc, Lima, Sainte-Marthe et le sapan.

Avant d'étudier les procédés de fabrication, l'auteur traite de

l'emplacement à choisir de préférence pour la création d'une usine pour la fabrication des extraits de bois tinctoriaux; il donne les dispositions d'ensemble d'une semblable usine, et un devis estimatif du matériel nécessaire à la transformation en extrait de 30 à 35 tonnes de bois de campêche en vingt-quatre heures, et de 5 tonnes de bois jaune en douze heures, ainsi que la description d'une usine du Havre traitant à peu près ces quantités de bois.

Description de la fabrication. — La fabrication des extraits des bois tinctoriaux est actuellement divisée en quatre opérations bien distinctes :

- 1° Le découpage du bois.
- 2° La diffusion ou extraction de la matière colorante.
- 3° L'évaporation des jus.
- 4° La cuisson de l'extrait.

Au sortir des machines coupeuses, les bois tombent à mesure dans les godets d'un élévateur qui les déversent à l'étage supérieur; là, le bois de campêche est humecté et disposé en tas qu'on laisse séjourner vingt-quatre ou quarante-huit heures. Le bois jaune est versé tel quel dans les cuves à diffusion.

Ces cuves ont leurs orifices au niveau de l'étage; elles sont de forme conique et sont faites en chêne ou en pitchpin. Elles sont disposées en batteries de six, et, quand elles ont leur charge de bois, un courant d'eau bouillante circule méthodiquement de la cuve n° 1 à la cuve n° 6, en se chargeant de plus en plus de matière colorante. A la sortie de la dernière cuve, le liquide marque de 2° à 2°,5 et passe comme jus fort dans les bacs qui alimentent les appareils d'évaporation.

La cuve n° 1 reçoit successivement trois eaux qui, de cuve en cuve, arrivent à la sixième et de là à la concentration. Le liquide du troisième lavage ne marque pas plus de 1° B. Enfin, toute la batterie de cuves est soumise à un dernier lavage dont le produit retourne à la cuve n° 1 rechargée de bois frais, où il est utilisé comme première eau de lavage sur la batterie de cuves entièrement rechargée de bois.

Les cuves portent un double fond en cuivre rouge percé de trous, recouvert lui-même d'une toile métallique en fils de laiton protégée par un caillebotis.

Un trou d'homme est placé dans la paroi de la cuve et sert à l'évacuation des bois épuisés. Les cuves sont chauffées à la vapeur,

Les jus forts, de 1°,5 à 2°75 B. sont envoyés aux évaporateurs et concentrés au degré voulu. Les jus forts évaporés jusqu'à 6° B., inclusivement, ne sont encore que des décoctions concentrées; ce

n'est qu'à partir de 7° qu'ils deviennent en réalité des extraits. A la sortie de l'appareil à évaporer, l'extrait titrant 26° B. donne du 30° B. après refroidissement; celui titrant 23° B. du 27° B. et le 6°,5 B. du 10° B.

Pour faire de l'extrait sec pur, la liqueur est évaporée avec précaution dans l'appareil à cuire dans le vide jusqu'à la densité de 45° B., qui est le degré de densité nécessaire à la production d'un bon extrait sec.

La coulée de la cuite se fait alors rapidement, pour que le produit n'ait pas le temps de s'épaissir, dans des moules en bois ou en métal inoxydable.

Pour épuiser les bois on emploie en Allemagne des cuves fermées, habituellement disposées par batteries de 10, et dans lesquelles les bois sont épuisés sous une pression de 1,5 à 2 atmosphères. La qualité de l'eau employée à la fabrication des extraits a une importance considérable.

Elle doit être aussi pure que possible, limpide, douce, ou légèrement alcaline; il faut éviter d'employer des eaux ferrugineuses ou contenant du bicarbonate de chaux, des sels métalliques et des alcalis en excès.

Avant d'aborder l'étude des extraits du commerce, l'auteur appelle les recherches faites sur le principe chromogène du colorant du campêche; ce principe, l'hématoxyline, est incolore, mais par oxydation il devient rouge, en se transformant en hémateïne.

Extraits de bois tinctoriaux du commerce. — Les bois de campêche d'Haïti rendent, quand ils sont sains et de coupe soignée, 25 0/0 d'extrait titrant 30° B. ou 16,5 0/0 d'extrait sec. Mais actuellement, les rendements des bois sont moindres par suite de leur qualité inférieure et on ne peut compter que sur une moyenne de 22 0/0 de rendement en extrait à 30° B. ou 14,86 0/0 en extrait sec.

Les extraits obtenus au début de cette industrie ne contenaient que les principes du bois, mais, par suite de la concurrence entre les nombreuses manufactures qui existent aujourd'hui, on n'a trouvé rien de mieux pour pouvoir abaisser le prix de vente des extraits que de leur adjoindre des substances étrangères. On emploie dans ce but des matières d'origine minérale ou organique, d'une valeur commerciale moindre que celle de l'extrait; telles que la mélasse, le sirop de fécule ou glucose, les écorces de quercitron, le sumac en feuilles, le dividivi, les racines de curcuma, l'extrait ou le bois de châtaignier, etc. Mais les matières fermentescibles, les produits acides ou alcalins ajoutés aux extraits peuvent produire des inconvenients. On les évite par l'addition d'agents dits neutralisants,

comme le carbonate et le sulfate de soude, le sulfate de zinc, le gypse et le carbonate de chaux.

Quelques-uns de ces produits servent en même temps à modifier les nuances de l'extrait, à les aviver, et d'autres, tels que le cyanure rouge de potassium, et l'alizarine jaune (nitro-alizarine, pâte d'orange d'alizarine du commerce) à remonter la richesse en colorant des extraits de bois de campêche et de bois jaune.

Les mélasses proviennent des raffineries de sucre et marquent 42° B. ; 100 kilogrammes de ces mélasses donnent 140 kilogrammes à 30° B. On emploie aussi les sirops de fécule.

Les écorces de quercitron (*Quercus tinctoria*) viennent de Philadelphie et de Baltimore ; 100 kilogrammes d'écorces donnent 30 kilogrammes d'extrait à 30° B. ou 20 kilogrammes d'extrait sec.

Le sumac (*Rhus coriaria*) provient de la Sicile, de l'Italie, du Tyrol, de la Dalmatie, de l'Illyrie, de la France, de l'Espagne, du Portugal et de l'Amérique du Nord. Les quantités de tannin qu'il renferme varient entre 10 et 22 0/0.

Les décoctions de sumac doivent toujours être préparées peu de temps avant d'en faire usage ; elles entrent, en effet, rapidement en fermentation, et l'acide tannique qu'elles renferment se trouve alors transformé en acide gallique.

100 kilogrammes de sumac de Sicile en feuilles fournissent environ 75 0/0 d'extrait à 30° B. ou 50 kilogrammes d'extrait sec de sumac.

Le dividivi (*Cæsalpinia coriaria*) vient des Antilles et de l'Amérique centrale ; sa richesse en tannin varie de 18 à 45 0/0. 100 kilogrammes de dividivi fournissent de 52 à 56 0/0 d'extrait à 30° B. ou 35 à 37 kilogrammes d'extrait sec.

Les racines de curcuma (*Curcuma rotunda*) croissent aux Indes-Orientales, en Chine et en Perse et contiennent 68 0/0 de matière colorante.

Le curcuma est employé sous forme de poudre impalpable dont on ne sépare pas la matière colorante, mais que l'on incorpore, telle qu'elle est, dans l'extrait de bois jaune pâteux destiné à être transformé en extrait sec.

L'infusion de châtaignier est préparée au moyen du bois de l'arbre, qui croît en abondance dans le centre et le sud de la France, en Italie, en Corse, en Espagne et dans le Portugal.

Le bois des vieux arbres contient 6 0/0 de tannin ; celui des jeunes arbres n'en contient guère que la moitié.

L'infusion de châtaignier est brune et astringente ; quand elle marque 20° B., elle se conserve bien ; plus étendue, le tannin se

transforme en acide gallique. 630 kilogrammes de bois de châtaignier donnent 100 kilogrammes d'extrait à 30° B. contenant ordinairement de 22 à 25 0/0 de tannin.

Description des procédés de fabrication des extraits de bois tinctoriaux suivis au Havre et à Rouen. — Il existe deux systèmes de fabrication : dans l'un, on emploie de l'eau pure pour l'épuisement des bois ; dans l'autre, l'eau est chargée de mélasse.

Dans le premier système, l'extrait sert de base à la fabrication de toutes les qualités commerciales par l'adjonction de mélanges.

Dans le second, les cuves à diffusion sont chargées non seulement avec le bois dont on veut extraire le colorant, mais encore avec les divers produits dits de mélange qui entrent dans la composition de la qualité que l'on veut produire.

Le premier de ces systèmes devrait avoir la préférence, car il semble être plus rationnel et offrir plus de sécurité au point de vue de la régularité des extraits produits.

Il est rare que l'extrait de campêche 30° B. soit vendu à l'état absolument pur, et quoique les fûts portent la mention « campêche pur », il est presque toujours mélangé à 14 ou 17 0/0 de mélasse à 30° B.

De même l'extrait sec, vendu comme extrait pur, ne l'est pas en réalité ; il contient ordinairement 3 0/0 d'extrait de châtaignier et 5 0/0 de mélasse à 42° B.

L'hématéine en poudre du commerce est un produit industriel composé de 100 parties d'extrait de campêche pur à 30° B. et de 3 parties d'extrait de châtaignier à 30° B.

Pour l'obtenir, l'extrait sortant des appareils à cuivre et coulé dans les formes est exposé pendant plusieurs jours sur les étagères du séchoir jusqu'à ce que le produit soit devenu cassant et pulvérulent sous les doigts ; c'est dans cet état qu'on le fait passer sous la meule.

Il se présente alors sous l'aspect d'une poudre d'un rouge légèrement orangé ; on le loge alors dans de petites caisses de 25 à 30 kilogrammes hermétiquement closes, à l'abri de l'air qui changerait son aspect.

Dans la préparation des qualités inférieures d'extrait par le premier système, les produits de mélange sont ajoutés aux décoctions pendant l'évaporation. Dans le second système, les substances que l'on ajoute dans les cuves à diffusion sont : la mélasse, l'infusion de châtaignier ou le bois réduit en poudre et les feuilles de sumac.

Les résidus ou « pieds de campêche » de la clarification de l'extrait de campêche destiné à l'impression des étoffes, le gypse pulvérisé, le ferricyanure de potassium sont ajoutés directement dans l'appareil à évaporer ou à cuire où se trouvent déjà les jus provenant de l'extraction ou diffusion des cuves composées.

Le procédé de fabrication de l'extrait de campêche clarifié pour impression est le même dans toutes les usines.

Il consiste à laisser reposer, pendant vingt à vingt-cinq jours, un extrait de campêche ne titrant que 10° B. ; on soutire cet extrait clarifié, et enfin on concentre à 15, 20, 25 ou 30° B.

L'extrait clarifié n'est pas toujours de l'extrait pur ; voici la composition d'un extrait de campêche clarifié, 30° B., pour impression, fréquemment fabriqué :

3,000 kilogr. d'extrait de campêche à 10° B.	} Résultat en 30° B, environ 1,625 kilogr.
630 kilogr. de mélasse à 30° B.	
5 kilogr. de cristaux de soude.	

Les deux tableaux suivants donnent la composition calculée à 30° B. des extraits de campêche fabriqués au Havre par les deux systèmes que nous venons de décrire :

Premier système.

MARQUES.	Bois employé en kilogr.	Ren- dement en extrait à 30° B.	Mélasse à 30° B.	Infusion de châtaï- gnier à 30° B.	Car- bonate de soude.	Gypse pul- vérisé.
Extrait de campêche sec pur...	4,000	1,000	0	0	0	0
Hématéne en poudre	4,000	1,000	0	30	0	0
Extrait de campêche sec prima supérieur	4,000	1,000	256	0	0	0
Extrait de campêche sec :						
Prima	4,000	1,000	256	50	5	0
N° 1	4,000	1,000	365	50	5	0
N° 2	4,000	1,000	530	200	10	10
N° 3 Sanford	4,000	1,000	560	200	10	10
Extrait de campêche sec :						
N° 3 des pays froids	4,000	1,000	560	300	20	10
N° 3 A	4,000	1,000	560	350	20	10
N° 3 B	4,000	1,000	560	500	20	12,25
Extrait de campêche 30° B. :						
Pur	4,000	1,000	0	0	0	0
N° 1	4,000	1,000	210	0	2,5	0
N° 2	4,000	1,000	280	0	3,5	0
N° 3	4,000	1,000	420	0	4,5	0
N° 4	4,000	1,000	560	0	5,5	0

Deuxième système.

MARQUES.	Bois employé en kilogrammes.	Rendement en extrait à 30° B.	Mélasse à 30° B.	Châtaignier rapporté à 30° B.	Sumac rapporté à 30° B.	Ferricyanure de potassium.	Gypse.	Pieds de campêche.
Hématéine en gâteaux	11,200	2,800	0	64	0	0	0	0
Extrait de campêche sec :								
45° épuré.....	11,200	2,800	468	0	84	0	0	0
Prima	11,200	2,800	626	0	84	0	0	0
N° 2	11,200	2,800	1,332	180	0	0	0	0
N° 3 Sandford	11,200	2,800	1,724	360	0	0	0	0
Extrait de campêche sec n° 3 B.	11,200	2,800	1,724	627	0	0	28	450
Extrait de campêche 30° B. :								
Fleurs de campêche.....	11,200	2,800	468	0	0	28	0	0
N° 1	11,200	2,800	780	0	0	0	0	0
N° 2	11,200	2,800	1,476	0	0	0	0	0
N° 3.....	11,200	2,800	1,566	0	0	0	0	0

Extrait de bois jaune commercial. — Cet extrait est rarement livré pur à la consommation ; l'extrait jaune, pâteux ou sec, est toujours additionné dans sa fabrication de matières étrangères dans le but d'en diminuer le prix de revient.

Du reste, la seule comparaison du prix de vente de l'extrait jaune sec supérieur vendu au Havre, avec le prix d'achat moyen du bois jaune, montre que l'écart est trop faible pour permettre de fabriquer un produit pur.

Le bois jaune de bonne qualité (Corinto, Cuba ou Tuspan) donne en moyenne 11 à 12 0/0 d'extrait jaune sec ou 16 à 18 0/0 d'extrait à 30° B.

Dans la production industrielle de l'extrait jaune, il entre comme produits de mélange de la mélasse, du sirop de fécule ou glucose, du léiocomme ou de la dextrine, qui sont dilués ou dissous dans des jus jaunes faibles et envoyés sous forme de solution dans les appareils à évaporer ou à cuire ; des écorces de quercitron, du sumac en feuilles, des racines de curcuma en poudre fine, du divi-divi que l'on mêle avec le bois jaune découpé dans les cuves à diffusion ; enfin des produits chimiques, sulfates de soude et de zinc, alizarine orange, dont le rôle est surtout de faire virer les nuances ou d'aviver les couleurs.

Le tableau suivant donne les marques commerciales et la composition des extraits de bois jaune fabriqués au Havre. Le rende-

ment du bois est supposé être de 17 0/0 d'extrait à 30° B. Les autres substances ajoutées sont calculées en supposant que l'écorce de quercitron donne 30 0/0 d'extrait à 30° B., les feuilles de sumac 75 0/0 d'extrait à 30°, les racines de curcuma 150 0/0 d'extrait à 30°, et le divi-divi 53 0/0 d'extrait à 30°.

MARQUES.	Bois employé en kilogrammes.	Rendement en extrait à 30° B.	Quercitron à 30° B.	Sumac à 30° B.	Curcuma à 30° B.	Divi-divi à 30° B.	Mélasse à 30° B.	Dextrine à 30° B.	Sulfate de soude à 30° B.	Alliarine orange 90 % à 30° B.
Extrait jaune sec :										
Pur	6,000	1,020	0	0	0	0	0	0	0	0
Prima	6,000	1,020	54	0	0	16	0	180	0	0
N° 2	6,000	1,020	54	92	135	0	0	135	60	0
N° 3	6,000	1,020	54	92	135	0	0	405	60	0
Extrait jaune 30° B. :										
Pur	6,000	1,020	0	0	0	0	0	0	0	0
Jaune JJ	6,000	1,020	54	0	0	16	168	0	60	0
Jaune moyen JMI	6,000	1,020	54	0	0	16	252	0	60	0
Jaune orange J0II	6,000	1,020	54	0	0	16	462	0	15	15
Orange J0III	6,000	1,020	54	0	0	16	630	0	15	15

Extrait de sumac. — Les sumacs d'Italie, du Tyrol, de l'Illyrie, de la Dalmatie, même ceux de France, ne conviennent pas autant que le sumac de Sicile (*aliamo*) dans la fabrication de l'extrait de sumac.

L'extrait de sumac est toujours additionné de mélasse et de bois ou extrait de châtaignier.

La fabrication de l'extrait de sumac doit être continue ; les jus sortant des cuves de diffusion doivent de suite être envoyés aux appareils d'évaporation pour ne pas avoir le temps de se dénaturer sous l'action directe de l'air.

Les appareils d'évaporation doivent être, de préférence, des appareils à concentration dans le vide ; l'extrait, une fois qu'il a atteint 20° B., est terminé et doit être logé en fûts immédiatement.

La diffusion étant faite dans de bonnes conditions, le sumac de Sicile doit donner à peu près 75 0/0 d'extrait à 30° B. ; avec les sumacs de Dalmatie, d'Illyrie et autres, on a seulement 65 à 70 0/0.

Les résidus de cette fabrication sont les bois épuisés et les « pieds » de la clarification.

Les bois épuisés sont utilisés pour le chauffage des chaudières à vapeur de l'usine.

Quant aux pieds provenant de la clarification des extraits 10° B., ils contiennent encore, quand ils ont été séchés au four, environ 48 0/0 d'extrait colorant ; ils servent surtout comme produits de mélange dans la fabrication des extraits secs de basse qualité.

La quantité de dépôts de résidus de campêche fournie par l'extrait 30° B. peut être évaluée à 7 1/2 0/0.

Le tableau suivant donne les marques commerciales d'extraits de campêche et de bois jaune fabriqués à Rouen, en même temps que les proportions de substances employées dans leur fabrication :

MARQUES.	Bois employé en kilogrammes.	Mélasses à 42° B.	Infusion de châtaigner à 30° B.	Sumac de Sicile.	Ecorces de quercitron.	Carcuma en poudre.	Glucose à 30° B.	Gypse.	Rendement total en extrait.	Pour 100 de corps étrangers.
Extrait de campêche sec ou hématéine n° 1 gar. pure.	8,800	0	0	0	0	0	0	0	1,465	0
Extrait de campêche sec ou hématéine n° 2 ext. épurée.	8,800	0	75	80	0	0	0	0	1,556	6
Extrait de campêche sec :										
Prima supérieur.....	8,800	600	0	150	0	0	0	0	2,075	29,5
Prima BD.....	8,800	720	250	240	0	0	0	0	2,425	39,5
N° 1 BD.....	8,800	720	375	240	0	0	0	40	2,545	42,5
N° 2.....	8,800	960	500	240	0	0	0	60	2,875	49
N° 3.....	8,800	1,340	750	240	0	0	0	80	3,410	57
Sanford A.....	8,800	1,580	375	240	0	0	0	120	3,760	61
Sanford B.....	8,800	1,820	1,000	240	0	0	0	150	4,100	64,5
Extrait de campêche 30° B. :										
Extra hématéine pure....	8,800	0	0	0	0	0	0	0	2,200	0
— épurée....	8,800	0	75	150	0	0	0	0	2,335	6
Prima supérieur.....	8,800	600	0	240	0	0	0	0	3,150	29,5
Prima.....	8,800	720	250	240	0	0	0	0	3,630	39,5
N° 1.....	8,800	720	375	240	0	0	0	0	3,760	41,5
N° 2.....	8,800	960	500	240	0	0	0	0	4,220	48
N° 3.....	8,800	1,340	750	240	0	0	0	0	5,000	56
Extrait jaune sec, Cuba :										
Prima supérieur.....	8,800	0	0	180	200	80	450	40	1,545	28
N° 2.....	8,800	0	0	180	0	0	675	80	1,590	28
N° 3.....	8,800	0	0	180	0	0	900	80	1,760	43
Extrait jaune 30° B. :										
Prima supérieur.....	8,800	0	0	180	200	80	450	0	2,250	26
N° 2.....	8,800	0	0	180	0	0	675	0	2,300	35
N° 3.....	8,800	0	0	180	0	0	900	0	2,530	41

L'auteur, dans un dernier chapitre, traite de la détermination de

la valeur commerciale de l'extrait de campêche sous le rapport de sa richesse en colorant (1).

Il indique deux procédés, l'un par voie de teinture, c'est-à-dire par essai comparatif; ce procédé ne donne que la richesse tinctoriale d'un extrait et ne renseigne nullement sur les quantités de produits étrangers ajoutés à l'extrait.

L'autre procédé n'est applicable qu'aux extraits chargés de mélite et d'infusion de châtaignier; l'auteur suppose connu au préalable le rapport dans lequel ces deux substances sont introduites dans l'extrait et opère colorimétriquement.

Le traitement préalable du bois par certains réactifs permet, on le sait, d'augmenter le rendement en extrait et quelquefois aussi la vivacité de la teinte du principe colorant.

Nous avons déjà donné dans le *Bulletin* quelques renseignements à ce sujet (2).

L'extrait de campêche, additionné d'ammoniaque, puis saturé par l'acide sulfurique, donne sur laine des teintes plus élevées; mais ce traitement ne présente aucun avantage pour la teinture des fibres végétales, et encore, dans le premier cas, l'élévation de ton n'est que passagère.

Ce traitement ne présente, du reste, aucun intérêt pour le fabricant d'extrait, car il ne peut se faire que sur les solutions étendues marquant au plus 0°,5 B., et, pendant la concentration, les qualités ainsi acquises disparaissent.

Le procédé américain, qui consiste dans l'oxydation de l'hématoxylène en hémateïne, donne de meilleurs résultats; mais il est peu vraisemblable qu'il soit adopté par les fabricants d'extraits.

L'addition de permanganate de potasse a été abandonnée, parce qu'elle ne convient pas pour la teinture de la laine.

Soxhlet (3) a constaté, par de nombreux essais faits avec différents sels, que tous les extraits oxydés pendant la fabrication avaient un pouvoir tinctorial moins intense que ceux non oxydés.

La chaux, le borax, la soude, etc. doivent être ajoutés pendant la concentration.

Quand le campêche est épuisé avec 0,05 0/0 de nitrate de potasse et de sel gemme et 0,013 d'une solution de bisulfite de sodium à 40° C. et sous une pression de 1,5 atmosphère, les teintes

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1889, t. 2, p. 858; 1890, t. 3, p. 36; 1891, t. 6, p. 348.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1890, t. 3, p. 36; 1891, t. 6, p. 350.

3) *Chemiker Zeitung*, 1891, p. 1490.

obtenues sont plus intenses que celles obtenues avec le campêche seul.

Le borax, le sel marin et la soude donnent de bons résultats. Le premier cependant n'est pas facile à mélanger à l'extrait, et les autres, par une action prolongée, le décomposent.

On emploie aussi le ferricyanure de potassium qu'on ajoute à l'extrait pendant la concentration, quand il marque 30°.

**N° 55. — Concentration de l'acide sulfurique ;
par MM. A. et P. BUISINE.**

Dans la fabrication de l'acide sulfurique, on obtient aujourd'hui directement cet acide à 60° B. C'est ainsi qu'il sort de la tour de Glover.

Pour l'amener à 66° B., il faut le soumettre à une concentration dans des appareils spéciaux, inattaquables par l'acide à la température à laquelle il faut le porter pour atteindre ce degré.

Pour cela, jusqu'à présent, on a surtout employé le platine. Les appareils en platine, bien qu'ils ne soient pas tout à fait inattaquables par l'acide sulfurique, sont en effet ceux qui se prêtent le mieux à cette concentration. Ils peuvent être chauffés très économiquement et sont d'un emploi facile et agréable, mais ils ont le grand inconvénient d'immobiliser un gros capital.

Dans quelques usines on a employé des appareils en verre ; ce système de concentration a été décrit en détail dans l'ouvrage de M. Lunge sur la grande industrie chimique.

M. F. Lütj a donné récemment (1) la description d'un système de concentration dans le verre qui ne diffère en rien d'essentiel des appareils décrits par M. Lunge.

Le grand inconvénient de ce système est d'être intermittent, encombrant, de nécessiter beaucoup de main-d'œuvre et de combustible et enfin de ne pouvoir être appliqué économiquement que dans quelques cas particuliers.

On a beaucoup étudié dans ces derniers temps les procédés de concentration de l'acide sulfurique. Il y a à cela plusieurs raisons.

L'emploi de l'acide sulfurique à haut titre se répand de plus en plus et on sait que l'usure du platine est, comme l'a montré M. Scheurer-Kestner, en rapport avec le degré de concentration de l'acide (2).

La concentration d'acide à haut titre dans le platine entraîne une

(1) *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1892, p. 385.

(2) *Comptes rendus*, 1875, t. 81, p. 892.

usure de plusieurs grammes de ce métal par tonne d'acide concentré, ce qui n'est pas négligeable quand il s'agit d'un métal aussi précieux. De plus le prix du platine a monté considérablement il y a quelques années. Le platine neuf qui valait 1,100 à 1,250 francs s'est élevé subitement à 2,600 francs. Depuis son prix a baissé et est redevenu à peu près normal.

On a donc cherché soit à remplacer ce métal par d'autres matériaux inattaquables, soit à réduire autant que possible, dans la construction de l'appareil, le poids de platine nécessaire, qui, pour l'alambic généralement employé, était assez considérable. L'appareil bien connu de MM. Faure et Kessler est celui qui répondait le mieux à ce but. On a pensé à la porcelaine ; la première application semble en avoir été faite en Amérique (1) et en France par M. Kessler (2).

M. Négrier est titulaire d'un brevet récent pour l'emploi, en France, d'appareils formés de capsules en porcelaine disposées en cascades. Nous avons donné la description de cet appareil (3) qui est adopté dans quelques usines françaises.

Il se compose d'un four dans lequel sont disposées 2 séries de 8 capsules. Chaque appareil peut produire par jour 1,250 kilogrammes d'acide concentré avec une dépense de 24 kilogrammes de combustible pour 100 kilogrammes d'acide concentré (4).

Toute la valeur de l'appareil dépend du soin apporté par les ouvriers à éviter la rupture des capsules. La casse est, du reste, peu importante. En un mois de travail on n'a cassé que 5 capsules sur 64 en fonctionnement.

Bien appliqué le procédé est économique.

Les meilleures capsules sont fabriquées à Limoges.

Kretschman (5) recommande ce procédé de concentration mais fait observer qu'il est plus encombrant que l'appareil en platine et qu'il nécessite une surveillance plus active.

Th. G. Webb a proposé un appareil qui ne paraît être qu'une modification de celui de Négrier (6).

Cet appareil se compose d'une série de vases cylindriques G. (fig. 1) en verre ou autre matière résistant aux acides ; ces vases

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1889, p. 314.

(2) LUNGE, *Grande industrie chimique*, t. 1, p. 403.

(3) *Journal of Soc. chem. Industry*, 1890, p. 46 et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1891, t. 6, p. 359

(4) *Journal of Soc. chem. Industry*, 1892, p. 685.

(5) *Chemiker Zeitung*, t. 16, p. 1418.

(6) *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1892, p. 278.

sont disposés en cascade dans un espace chauffé. Chacun des vases est pourvu d'un bec qui fait saillie et qui permet au liquide de l'un d'eux de s'écouler dans le vase inférieur suivant, quand le premier est rempli. Un tube ouvert aux deux bouts force ce liquide à arriver à la partie inférieure du vase; de la sorte on est certain qu'aucune partie du liquide n'échappe à l'action de la chaleur pendant sa montée jusqu'au bec de reflux.

L'appareil est chauffé de la façon suivante : En A et B se trouvent deux foyers ; les gaz chauds de ceux-ci se rendent dans les

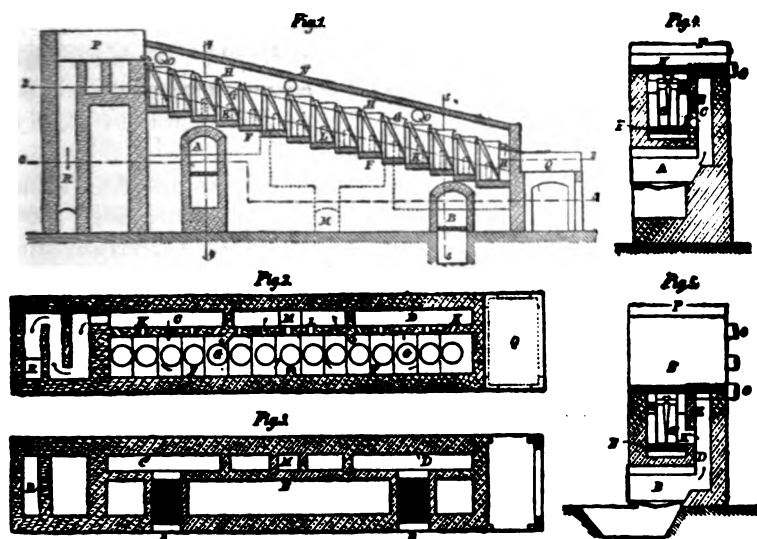


Fig. 1.

chambres C et D (fig. 2), passent par les ouvertures K, circulent autour des vases, se rendent ensuite dans la chambre L, et s'échappent finalement par l'orifice M.

Aux extrémités de l'appareil se trouvent deux cuves, l'une P, où arrive l'acide étendu, est chauffée par une partie des gaz du foyer qui s'échappent en R, l'autre Q reçoit l'acide concentré dans les vases G.

Au-dessus des vases G se trouve un canal HH qui communique avec l'extérieur par les orifices OO ; c'est par là que s'en vont les vapeurs provenant de la concentration.

Dans cette disposition les pertes de chaleur sont réduites au minimum ; de plus, l'acide le plus dilué arrive toujours dans la partie la plus chaude des évaporateurs.

M. Kessler a fait breveter en France le 4 décembre 1891, un appareil, dont nous donnons ci-dessus la description (1) et qui repose sur l'emploi du plomb.

Cet appareil, dont la figure ci-jointe représente une coupe verticale, consiste en une série de bassines d'évaporation peu profondes, fabriquées avec des matériaux siliceux, recouverts de plomb.

La chaleur nécessaire à la concentration est fournie par un foyer spécial à faible tirage; pendant la charge du combustible, on peut intercepter la communication avec l'appareil, afin de ne pas souiller

l'acide par des poussières. Il est préférable d'aspirer les gaz chauds dans l'appareil au moyen d'un aspirateur placé à la sortie.

La température de l'acide ne doit jamais dépasser 200°. Les gaz du foyer arrivent dans l'appareil par une large ouverture S. Ils circulent d'abord dans les couloirs qq (q^2p^3 sont des cloisons) puis ils passent dans les couloirs $q'q'$ où l'acide est finalement amené à 66° Baumé.

Les gaz circulent ensuite, en s'élevant dans l'appareil

au-dessus des bassines qui contiennent l'acide, ils cheminent en sens inverse de ce dernier qui, de l'étage supérieur tombe peu à peu à la partie inférieure pour arriver à la cavité S, de sorte que l'acide augmente de densité au fur et à mesure qu'il descend.

A la séance de la Société allemande de l'Industrie chimique, tenue à Hanovre le 10 janvier 1892, M. J. Weinech (2), après avoir passé brièvement en revue les appareils ordinairement employés pour la concentration de l'acide sulfurique a parlé ensuite des procédés de préparation du platine et du platine doré suivis par Heraeus.

Celui-ci a imaginé un procédé permettant d'obtenir du platine ne contenant que 0,01 0/0 d'impuretés (principalement de l'iridium); le platine le plus pur livré jusqu'ici au commerce par la maison

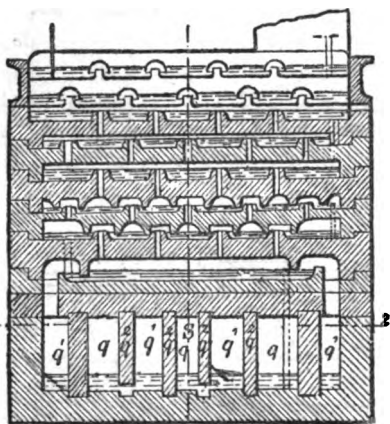


Fig. II.

(1) *Journal of Soc. chem. Industry*, 1892, p. 434.

(2) *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1892, p. 34.

Johnson Matthey et C^{ie} de Londres contenait, d'après les recherches de L. Lowénberz, 0,02 0/0 d'impuretés (principalement de l'argent et du rhodium).

Pour obtenir des alliages avec ce platine M. Heraeus prépare également un iridium très pur [de 22,85 de densité à l'état fondu]; cet iridium est assez cassant, de fine texture cristalline, très dur, indifférent à l'égard de presque tous les agents chimiques, fusible seulement par faible quantité dans la partie la plus chaude du chalumeau oxyhydrique.

Les alliages de ces métaux purs sont moins cassants que ceux des métaux ordinaires. Pour la fabrication des cornues et autres récipients, M. Heraeus emploie un alliage de platine pur avec 1 à 2 0/0 d'iridium pur.

Ayant remarqué que les soudures d'or des appareils de platine, employés à la concentration de l'acide sulfurique n'étaient que très peu attaqués par l'acide, l'auteur a fait dans plusieurs fabriques des expériences sur l'attaque du platine, des alliages du platine avec l'iridium et l'or par l'acide concentré bouillant. Il empilait sur un fil de platine des fragments de tôle de platine, de même grandeur, les laissait séjourner pendant longtemps dans un appareil de concentration. Il prenait comme unité pour la mesure des pertes de poids, la perte de poids subie par le platine pur; les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

	Fabrique de produits chimiques de Griesheim.	Vorters Grüneberg.		Fabrique de produits chimiques de Höchst.
		Avec l'acide à 98 %.	Avec l'acide à 95 %.	
Platine absolument pur.....	100	100	100	100
Platine pur + 5 % d'iridium.....	73	47	71	61
Platine pur + 10 % d'iridium.....	58	34	57	51
Platine pur de Heraeus.....	90	105	107	83
Platine d'un vase anglais.....	103	190	107	»
Or fin.....	10	1,2	1	9,6

Se basant sur ces résultats M. Heraeus a imaginé un procédé permettant de tirer partie de la résistance de l'or à l'attaque de l'acide sans cependant se priver des précieuses qualités du platine. Ce procédé consiste à revêtir les vases de platine dans les parties en contact avec l'acide bouillant d'une couche d'or. Pour cela, on dispose bien horizontalement dans un four une barre de platine que l'on porte à l'aide du chalumeau à une température un peu supé-

rieure à celle de la fusion de l'or et on verse la quantité d'or nécessaire suivant l'épaisseur que l'on veut donner au revêtement.

Les barres de platine doré ainsi obtenues sont ensuite laminées et se comportent en tout comme un métal simple.

L'emploi de la tôle de platine doré s'est déjà très répandue dans la fabrication des appareils à concentrer l'acide sulfurique; depuis le mois de mars 1891, M. Heraeus a construit treize appareils qui fonctionnent actuellement. Les résultats obtenus jusqu'ici sont, paraît-il, très bons.

M. Heraeus cherche aussi à appliquer la tôle de platine doré à la fabrication de creusets et de capsules de laboratoire.

D'après les expériences faites à l'Institut de physique technologique avec de pareilles capsules, le platine doré paraît pouvoir être employé dans un grand nombre d'opérations dans lesquelles on ne pourrait pas faire usage du platine.

Dans un article publié dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1), Heraeus insiste sur l'avantage qu'il y a dans l'industrie à remplacer le platine pur par le platine doré dans la construction des appareils destinés à la concentration de l'acide sulfurique.

Il cite à l'appui de son dire l'exemple suivant : Dans une fabrique d'acide sulfurique, un appareil Delplace en platine formé de deux pièces a perdu, pendant la concentration de 100,000 kilogrammes d'acide, 49 grammes ainsi répartis : 5 grammes seulement pour le chapiteau et 44 grammes pour le fond et les parois latérales.

Plus tard on a recouvert le fond et les parois latérales d'une couche d'or; alors, pour la concentration de la même quantité d'acide, le chapiteau a éprouvé une perte identique, soit 5 grammes mais le fond et les parois latérales ont perdu seulement 6 grammes, c'est-à-dire environ sept fois moins que dans l'appareil précédent. On voit par là l'avantage que présentent les appareils en platine doré sur les appareils en platine pur.

Heraeus propose de remplacer non seulement le fond de l'appareil, mais aussi le chapiteau par du platine doré, en donnant toutefois à la couche d'or du chapiteau une épaisseur plus faible que celle de la couche qui recouvre le fond.

Le prix de l'appareil n'en serait pas beaucoup plus élevé.

L'achat d'un appareil en platine doré constitue évidemment une dépense plus forte que l'achat d'un appareil en platine, mais il faut tenir compte des avantages que l'on retire de l'emploi des premiers.

(1) *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1892, p. 301.

Si l'appareil coûte plus cher, il faut aussi le renouveler moins souvent.

Voici du reste un tableau qui donne approximativement la différence de prix des appareils en platine et en platine doré.

M. Lünge (1) apprécie ainsi le procédé de concentration de l'acide sulfurique dans le platine doré proposé par Heraeus.

Les appareils imaginés par M. Heraeus, dit-il, ont été adoptés depuis janvier 1891 dans quinze établissements.

Partout où on les a employés on a constaté que l'or était beaucoup moins attaqué que le platine par l'acide sulfurique bouillant. On a cru tout d'abord qu'il suffisait que le fond seulement de l'appareil fût doublé d'or ou tout au plus que l'or fût étendu jusqu'à la limite atteinte par le liquide. Après une année d'essai on a reconnu que cela était insuffisant; sans doute l'or et par suite le fond restent intacts mais la partie supérieure de l'appareil, où le platine n'est pas protégé par l'or, est aussi bien attaquée que lorsque l'appareil était complètement en platine et l'attaque se produit surtout au point de jonction de l'or et du platine. On a donc été amené à doubler les appareils entièrement en or en donnant toutefois moins d'épaisseur à ce doublage dans la partie supérieure qu'au fond.

SYSTÈME.	Poids approximatif d'un appareil.	Quantité d'or employée.		Prix du métal doré, le prix du platine étant de 1,500 francs par kilogramme.	
		Le fond seulement est doré sur 0 ^{mm} ,1 d'épaisseur.	Tout est doré 0 ^{mm} ,1 pour le fond 0 ^{mm} ,025 pour le chapiteau.	Le fond seulement est doré.	Le fond et le chapiteau sont dorés.
<i>Faure et Hessler.</i>	kgr. 11	gr. 1,350	gr. »	fr. 3,027	fr. »
<i>Delplace.</i>					
1500 ^{mm} de long.....	17	2,000	2,400	4,500	5,400
450 ^{mm} de large.....					
<i>Prentice.</i>					
920 ^{mm} de long.....	12	1,400	1,900	3,150	4,275
460 ^{mm} de large.....					

Les expériences faites avec un appareil partiellement doublé d'or ayant fonctionné pendant une année aux usines Aupry ont montré

(1) *Journal of Soc. chem. Industry*, 1892, p. 522.

que la perte de poids éprouvée par l'appareil était environ la cinquième partie de celle qu'aurait éprouvé un appareil ordinaire dans les cas les plus favorables. Par la concentration de 1,163 tonnes d'acide l'appareil a seulement perdu 120 grammes et cette perte était due presque exclusivement à la partie non recouverte de platine. On peut admettre par conséquent que la perte subie par un appareil complètement doublé d'or eut été la dixième partie environ de celle qu'aurait éprouvée un appareil ordinaire. D'autres constatations faites dans différentes usines sont venues affirmer la supériorité des appareils doublés d'or sur les appareils ordinaires. Mais on peut se poser ici deux questions.

Pourquoi faut-il employer le procédé indiqué par Heraeus au lieu de se contenter de dorer simplement le platine à la manière?

D'autre part, si l'or est le seul métal en contact avec le platine, pourquoi ne pourrait-on pas employer un appareil en cuivre doublé d'or?

Voici comment l'auteur répond à la première question. Un dorage ordinaire fait par dépôt galvanique ne remplit pas du tout le but visé, car la couche mince d'or est toujours plus ou moins poreuse, et pendant l'ébullition de l'acide cette pellicule ne tarde pas à se détacher du platine sous-jacent.

Dans le système d'Heraeus on fait un revêtement épais et solide en versant de l'or fondu à la surface d'un lingot de platine, chauffé au rouge blanc au delà du point de fusion de l'or. Il se produit dans ces conditions un contact intime entre les deux métaux et la surface est recouverte d'une couche d'or solide et compacte qui ne se détache en aucun point du platine et qui se comporte vis-à-vis de l'acide comme si l'on avait uniquement à faire à de l'or. D'autre part il n'est pas possible d'employer comme base un autre métal que le platine car la moindre attaque portée à la couche d'or mettrait l'acide bouillant en contact avec le métal extérieur qui serait immédiatement dissous.

Néanmoins Neuerburg (1) propose de concentrer l'acide sulfurique dans des appareils en cuivre doré dans la partie en contact avec l'acide.

Sans doute un appareil doublé d'or coûte beaucoup plus cher qu'un appareil ordinaire mais en remarquant que l'appareil s'attaque moins et qu'il doit être moins souvent renouvelé on voit qu'il y a encore avantage à substituer le platine doré au platine pur.

Prenons par exemple un appareil Delplace du poids de 17 kilo-

(1) *Journal of Soc. chem. Industry*, 1892, p. 906.

grammes; on trouve qu'un doublage en or de 0^{mm},1 pour le fond et de 0^{mm},025 pour le dôme pèserait 2^{kg},5 et augmenterait le prix de l'appareil d'environ 5,000 francs, déduction faite de la valeur d'une épaisseur égale de platine. Il n'en résulte qu'une légère augmentation dans l'amortissement.

En admettant une production annuelle de 2,000 tonnes d'acide, l'économie du platine qui aurait été dissous et entraîné par l'acide serait d'au moins 1^{kg},018, représentant environ 1,500 francs.

En réalité elle serait bien supérieure étant donné qu'il faudrait renouveler le platine plus rarement et on sait qu'en pareil cas on ne réalise que les 2/3 ou les 3/4 de la valeur du platine neuf. On peut admettre que la dépense supplémentaire due à l'appareil Heraeus serait amortie en un an ou deux au plus.

On sait que la fonte résiste d'autant plus à l'action de l'acide sulfurique que celui-ci est plus concentré; c'est le contraire qui a lieu avec le platine. Cette propriété que possèdent le platine et la fonte, le premier, de n'être attaqué notablement que par l'acide sulfurique de concentration supérieure à 65° B, le deuxième de n'être pas sensiblement attaqué par ces acides, a fait employer simultanément ces deux métaux dans la construction des appareils destinés à la concentration de l'acide sulfurique. Il faut toutefois que les vases de fonte employés soient complètement plongés dans la flamme du foyer, c'est le seul moyen de protéger le métal contre la corrosion; la cuvette et l'alambic doivent être noyés dans les gaz de la combustion, il en de même des joints; ce ne sont pas des conditions bien faciles à remplir sans nuire à la facilité des réparations.

M. Scheurer-Kestner (1) a cherché à réaliser la construction d'appareils dans lesquels les inconvénients précédents soient évités.

Le premier appareil mixte a commencé à fonctionner à la fabrique de produits chimiques de Thann, en juin 1888. Il se composait d'une cuvette surmontée d'une cloche en plomb.

La confection du joint hydraulique a présenté certaines difficultés résolues par la disposition indiquée par la figure ci-jointe.

La cuvette en fonte F repose au moyen d'un rebord circulaire L sur la maçonnerie; toute la partie baignée par l'acide intérieurement, est exposée à la flamme du foyer; la feuille de platine *abcd* a la forme ordinaire des joints Kessler, mais elle porte soudée en G, à angle droit, un cercle en platine *gh* qui est pris entre un

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1892, t. 7, p. 196 et *Bulletin de la Société chimique de Mulhouse*, 1892, p. 316.

cercle de fer *ii* et le rebord tourné *k* de la cuvette en fonte F. Pour rendre le joint rigoureusement étanche, on interpose de l'amiant, ou l'on passe une légère couche de plâtre ou de terre de pipe ; les boulons complètent l'assemblage. La gouttière *ag* a pour but de protéger la paroi *kk'* de la cuvette de fonte, qui, sans cela serait rongée par l'action des gouttes d'acide faible tombant des parties supérieures de la cloche de plomb.

Les expériences ont montré que l'on ne doit pas employer la

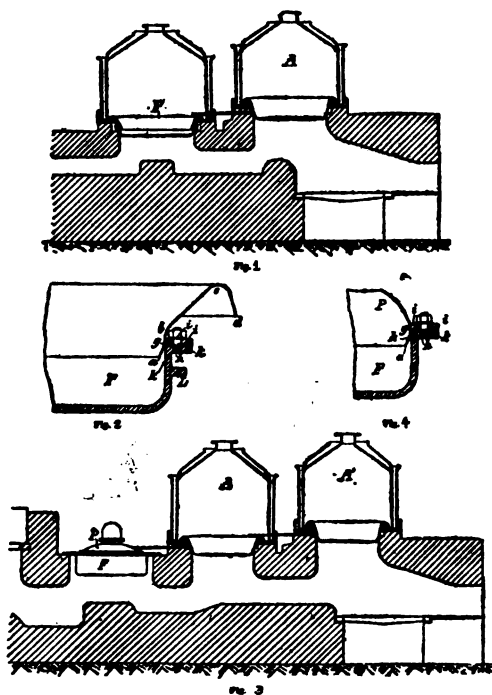


Fig. III.

fonte pour l'acide sulfurique à 92 et 93 0/0 ; avec l'acide à 94 0/0, son emploi est possible, la fonte est encore attaquée, il est vrai, et l'acide obtenu est toujours troublé par du sulfate ferrique en suspension, mais dans des proportions restreintes et qui en permet l'usage dans la plupart de ses emplois.

L'acide à 95 0/0 est celui qu'il convient de faire dans les appareils fonte et platine du genre Kessler. Si l'on veut dépasser ce degré, les cloches en plomb sont attaquées que les cuvettes soient en fonte ou en platine.

Bref, en remplaçant une des cuvettes de l'appareil Kessler par une cuvette en fonte ; on diminue de moitié le poids de platine immobilisé, et l'usure du métal en contact avec l'acide est diminué de plus de moitié, puisque c'est la cuvette la plus corrodée qui est remplacée.

Mais il est évident que l'emploi de la fonte devait surtout être avantageux pour la préparation des acides à très haut titre, puisque ce sont ces acides qui occasionnent la plus forte usure du platine ; et comme les cloches en plomb ne le permettaient pas, il a fallu recourir à des appareils différents de ceux de M. Kessler.

L'idée de recourir à un alambic dont on remplacerait la cuvette par une cuvette en fonte, en conservant son couvercle et son chapeau en platine était tout indiquée.

L'alambic choisi a été celui du type de M. Desmontés, à cloisons. La cuvette en fonte a été fondue d'abord avec des cloisons mais ces dernières n'ont pas résisté à l'action de l'acide ou plutôt des vapeurs d'acide, à leurs parties supérieures ; on a donc pris une cuvette sans cloisons. La question du joint entre le couvercle et la cuvette a présenté quelques difficultés qui ont été vaincues.

Pour un appareil complet de concentration d'acide sulfurique à haut titre, allant de 96 à 97,5 0/0, concentration maxima qu'il soit possible d'obtenir par simple évaporation, l'auteur a fait usage de deux cuvettes Kessler en platine, suivies d'un alambic à cuvette de fonte et couvercle ou dôme en platine.

Dans ces conditions, la production d'un appareil de ce genre est la même que celle d'un appareil entièrement en platine et le poids du platine employé est diminué d'environ 50 0/0.

Au lieu d'utiliser des cuvettes Kessler on peut les remplacer par un alambic du même système que celui à fond de fonte, entièrement en platine, mais l'augmentation du poids de platine rend ce système moins avantageux.

M. Kessler a fait récemment à la Société d'encouragement (séance du 24 février 1893) une communication sur un nouvel appareil à concentrer l'acide sulfurique, qu'il a imaginé et dont plusieurs grandes usines se servent depuis quelque temps avec succès.

L'industrie réclame actuellement des acides de plus en plus concentrés ; les appareils en verre, en porcelaine et en platine employés jusqu'ici pour les obtenir présentent chacun des défauts graves.

Le verre et la porcelaine étant mauvais conducteurs de la chaleur dépensent trop de combustible. Les appareils en platine sont

coûteux, et de plus pour atteindre ces degrés de concentration, l'usure est considérable et rend le procédé impossible.

Le nouvel appareil, au contraire de tous ceux employés jusqu'ici, ne fait plus intervenir la transmission indirecte de la chaleur au travers des parois du vase. M. Kessler envoie directement dans l'acide même les gaz surchauffés provenant soit d'un foyer à coke, soit d'un calorifère traversé par de l'air. Ces gaz ou cet air y entrent à une température presque rouge, et n'en sortent plus qu'à 60 ou 80° centigrades.

L'appareil, d'un aspect fort simple, est construit, soit en laves, soit en grès naturel ou céramique. Ses dispositions intérieures sont assez semblables à celles des appareils à colonnes formées de plateaux superposés de Cellier Blumenthal qui servent à la distillation des spiritueux. Le mouvement des gaz est déterminé de préférence par une aspiration à l'aide d'un appareil à jet de vapeur, en sorte qu'aucune fuite d'acide n'est possible.

La température relativement basse à laquelle se produit la concentration permet de refroidir l'acide sortant au moyen de celui qui entre, sans refroidissement complémentaire ni emploi d'eau.

M. Kessler n'a pas davantage recours au refroidissement pour séparer les dernières traces d'acide entraînées par les gaz. Il les filtre simplement au travers de coke en grains, et il fait rentrer l'acide ainsi récupéré dans le haut de sa colonne. La vapeur d'eau, seule et non condensée, s'échappe au dehors. Dès lors, plus de poêles de concentration préparatoire, plus de contamination par le plomb provenant de leur fait, plus de petits acides, plus de pertes possibles ni d'émanations quelconques, plus d'usure de platine ; mais une économie notable de combustible, une pureté de produits plus grande, les gaz nitreux et même l'arsenic disparaissant. M. Kessler estime que son appareil, qui rend déjà ces grands services, remplacera bientôt la tour de Hower, avec des avantages non moins considérables.

Enfin tout récemment M. Lake (1) a décrit un appareil pour concentrer l'acide sulfurique, composé de quatre cylindres en platine, disposés en cascade et reposant sur des plaques de fonte chauffées par un foyer spécial. L'acide à concentrer arrive dans le cylindre supérieur et passe successivement dans toute la batterie pour sortir du dernier cylindre au degré de concentration convenable.

(1) *Journal of Soc. chem. Industry*, 1893, p. 42.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 AVRIL 1893.

Présidence de M. COMBES.

M. ELIAS JIMENEZ ROJAS, professeur de chimie à San-José, Costa-Rica (Amérique centrale), est présenté pour être membre non résidant, par MM. Riban et de Clermont.

M. STOKES est nommé membre non résidant.

M. ATHANASESCO présente au nom de M. BOGDAN, deux séléniates basiques de cuivre et de cobalt; il décrit le procédé de préparation et les propriétés de ces deux corps, et en donne les formules de constitution.

M. HAUSSEY présente la seconde partie du travail qu'il a entrepris avec M. MÜLLER, afin d'étudier les vitesses de décomposition des diazoïques par l'eau. Il donne les constantes de décomposition trouvées avec les trois sulfates de diazotoluène et les trois sulfates de diazobenzène carboxylé. Les auteurs continuent ce travail.

M. JACQUES PASSY a étudié les variations du pouvoir odorant dans la série grasse; il a déterminé les minimums perceptibles des acides gras normaux (c'est-à-dire la plus petite quantité perceptible de matière odorante contenue dans un litre d'air).

Le pouvoir odorant présente des variations périodiques dans cette série; les premiers termes se divisent en deux séries de sept chiffres dont chacune présente un accroissement, un maximum, puis une décroissance.

M. MAQUENNE communique à la Société une lettre de M. Hoogewerff, professeur à l'école polytechnique de Delft, dans laquelle cet auteur rappelle, à l'occasion de la notice consacrée récemment par M. Maquenne à M. von Hofmann, que la présence de l'isoquinoléine

dans le goudron a été signalée par lui-même, en collaboration de M. van Dorp, antérieurement aux travaux de M. Gabriel, qui l'a reproluit par synthèse.

M. C. CHABRIÉ a pensé que des composés stéréoisomères pouvaient avoir des toxicités différentes.

Il a réservé la question des deux conicines que lui a envoyées sur sa demande M. Ladenburg, et a étudié les 4 acides tartriques. Il a démontré que l'acide gauche était plus toxique que l'acide droit et que tous deux étaient plus toxiques que le racémique et l'inactif non dédoublable, dont les faibles toxicités sont à peu près les mêmes. Il a tenu compte de la vitesse et de la concentration de l'injection. En appelant x la quantité de produit nécessaire pour tuer 1 kilogramme d'animal en une minute, on voit que la toxicité peut s'exprimer par

$$\frac{1}{x} = \frac{p \cdot 1000}{P} \cdot f(T)$$

p étant le poids de substance toxique, P le poids de l'animal exprimé en grammes, T le temps qu'il met à mourir.

M. Chabrié se propose de déterminer $f(T)$. Dans une première approximation, il pose $f(T) = T$ et calcule ainsi :

$$\frac{1}{x} = \frac{p \cdot 1000}{P} \cdot T$$

D'après ces expériences les valeurs moyennes sont :

Pour l'acide gauche	$\frac{1}{x}$	34,26
— droit	$\frac{1}{x}$	104,21
— racémique	$\frac{1}{x}$	165,25
— inactif	$\frac{1}{x}$	196,27

L'auteur décrit les nombreuses précautions de ses expériences et termine par les considérations suivantes :

« On sait, depuis les mémorables travaux de M. Pasteur, que les spores de penicillium, mêlés à une solution d'acide racémique, le dédoublent en acide droit qu'ils détruisent et en acide gauche qu'ils respectent pendant quelque temps.

« Il en résulte qu'une solution peu toxique est devenue plus toxique sous l'influence des microorganismes *sans qu'il se soit*

produit de composé chimique d'une espèce nouvelle. Ce serait une intoxication sans toxine. Si, au lieu d'une solution racémique, on avait une solution d'inactif non dédoublable, les spores n'auraient pas augmenté en toxicité et il se demande si les différences insaisissables entre l'individu jouissant de l'immunité envers certains microbes pathogènes et celui qui n'a pas cette immunité ne tiennent pas à ce que l'un a dans ses humeurs les mêmes produits que l'autre sous un état stéréo-isomérique différent.

« Je me propose d'étudier les sangs pathologiques et ceux des sujets vaccinés et non vaccinés pour vérifier cette hypothèse que je ne fais que présenter avec réserve. »

M. WYROUBOFF montre à la Société des tubes dans lesquels il a sublimé les deux modifications rouge et jaune de l'iodure de mercure. Ces deux modifications se subliment très facilement sans changement d'état lorsqu'on les chauffe à une température inférieure à leur point de transformation, qui est à 130° environ à la pression ordinaire et 75° environ dans le vide obtenu avec la pompe à mercure.

Les deux vapeurs ont d'ailleurs deux densités différentes comme les deux corps cristallisés eux-mêmes; la vapeur jaune se rassemble toujours dans la partie supérieure du tube, la vapeur rouge dans sa partie inférieure.

M. Wyrouboff fait remarquer que les cristaux jaunes obtenus par sublimation, dans le vide surtout, sont relativement très stables et peuvent se conserver pendant plusieurs jours. Ils se transforment instantanément en bi-iodure rouge lorsqu'on les frotte avec un corps dur. Une semblable transformation par une cause purement mécanique indique bien un équilibre réticulaire instable et exclut la possibilité d'une polymérisation, à moins de confondre en un groupe unique les phénomènes si tranchés pourtant du polymorphisme et de la polymérie. M. Wyrouboff se refuse absolument à accepter une pareille confusion, qui supprime les caractères très nets qui distinguent ce phénomène et compliquent beaucoup les recherches dans cette branche si délicate de la science.

Il est heureux de constater que, à un autre point de vue, il est tout à fait d'accord avec M. Friedel, qui a bien voulu répondre avec sa courtoisie habituelle à sa communication. M. Friedel admet, en effet, que les molécules chimiques se groupent en plus ou moins grand nombre pour occuper les sommets du réseau cristallin. Ce sont ces agrégats de molécules chimiques que M. Wyrouboff appelle des particules cristallines et qui, d'après lui, persistent

lorsque le cristal a été *physiquement* détruit, par la solution, par exemple.

M. FRIEDEL demande à M. Wyruboff s'il pense que les corps polymères ont forcément la même forme cristalline. Le contraire est infiniment plus probable. Certains cas au moins de polymorphisme s'expliquent par la polymérie, et la distinction si tranchée que veut établir M. Wyruboff ne semble pas pouvoir être maintenue.

En ce qui concerne les molécules qui constituent les sommets du réseau cristallin et qui, d'après M. Friedel, ne peuvent pas être nommées molécules cristallines, puisqu'elles ne forment pas l'élément du réseau, mais seulement ses sommets, il n'est pas prouvé qu'elles aient en solution, surtout en solution étendue, la même complexité qu'à l'état solide cristallisé. Ce que l'on sait de la manière dont se comportent les molécules chimiques dans les solutions étendues semble prouver le contraire, en assignant aux molécules en dissolution des poids moléculaires proportionnels à ceux des molécules chimiques.

M. BERTRAND donne l'analyse immédiate de l'essence de Niaouli (*Melaleuca viridiflora*). Il a retiré de l'essence que fournissent les feuilles de cet arbre, très répandu à la Nouvelle-Calédonie, de petites quantités d'acide valérianique, d'aldéhyde benzoïque, etc. ; un térébenthène dextrogyre, bouillant à 155-156° ; de l'eucalyptol $C^{10}H^{18}O$, inactif, accompagné d'un citrène lévogyre $C^{10}H^{16}$, ayant à peu près le même point d'ébullition (175°) ; enfin du terpinol $C^{10}H^{18}O$.

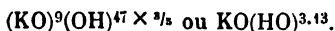
Comparant cette composition à celle du terpinol de List, il émet quelques considérations sur la synthèse naturelle des essences dans les végétaux, et annonce qu'il a constaté la présence d'alcool amylique dans les essences de Niaouli, de Cajeput et d'Eucalyptus.

M. J. MAUMENÉ a étudié un nouvel hydrate de potasse. L'hydrate normal $(KO)^9(HO)^{47}$ ou $KO.(HO)^{5.222}$, séché exactement sous une cloche par une masse d'un hydrate moins aqueux, a été placé au-dessus d'une quantité d'acide sulfurique à 2,52 HO ($D=1,710$), afin de connaître ce que l'hydrate de KO perdrait d'HO sous son influence.

Cet hydrate reste plusieurs jours sans accuser la moindre perte de poids. Au bout de trois ou quatre semaines, suivant la température, cette perte commence ; les cristaux deviennent *blanc mat*

comme de l'amidon, et ce changement très lent ne s'arrête pas avant dix à onze mois ; alors il est terminé (pour les conditions de l'expérience), car, pendant deux grands mois, on ne peut plus saisir une diminution nouvelle, pas même d'un milligramme.

En cet état, tous les échantillons sont formés comme celui qu'il présente de



Hydrate contenant 5 parties de KO ou 62.50

Hydrate contenant 3 parties d'HO ou..... 37.50

100.00

L'acide est peu altéré. Sa densité reste peu inférieure à celle du commencement, suivant la masse employée (15 à 20 fois celle de l'hydrate alcalin). L'alcali retient plus d'eau.

La même étude est continuée pour les autres alcalis.

M. MAUMENÉ fait connaître, pour prendre date, une série de sels nouveaux, les phospho-albuminates d'oxydes, en particulier le phospho-albuminate de soude.

On l'obtient en précipitant l'albumine par l'acide phosphorique, pris anhydre et mis en dissolution immédiatement au moment de l'emploi. Le précipité formé dans un léger excès d'acide et bien lavé se dissout dans le filtre avec une grande facilité par l'addition de bicarbonate ou de carbonate de soude en poudre fine, ajoutée par équivalents.

On se procure ainsi des phospho-albuminates incristallisables, solubles quand l'oxyde est alcalin, insolubles quand il est métallique (Pb, Hg, etc.).

M. Maumené en poursuit l'étude et désire se la réserver principalement au point de vue du rôle dans l'alimentation de l'homme et des animaux.

M. Maumené termine par une note sur la préparation du formiate d'argent. Il a observé la formation d'oxalate en même temps qu'il y a réduction ; formation d'argent et d'hydrure d'argent Ag.H.

M. CARNOT communique deux notes : l'une sur la détermination du phosphore dans les fers et aciers ; l'autre sur la détermination du phosphore dans les terres végétales.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU 3 MAI 1893.

Présidence de M Combes.

M. ÉLIAS JIMENEZ ROJAS, professeur de chimie à San José, est
nommé membre non résident.

M. G. POINTET dépose un pli cacheté.

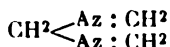
M. FRIBOURG donne quelques renseignements sur les procédés industriels de liquéfaction du chlore. Il présente un petit siphon contenant 4 kilogrammes à l'usage des laboratoires.

M. COMBES n'a pu recevoir les divers échantillons d'aluminium et des produits qu'il voulait présenter à la Société. Il pense que sa communication perdrait, dans ces conditions, de son intérêt, et il exposera ce sujet dans la prochaine séance industrielle.

M. TRILLAT communique ses recherches sur l'analyse qualitative et quantitative de la formaldéhyde. Il signale la réaction que donne l'eau d'aniline, ce qui permet de trouver de très petites quantités de ce corps ; comme réaction colorée, il utilise la coloration que donne le tétraméthyldiamidodiphénylnéthane $\text{CH}_2\left(\text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)^2$ oxydée par le PbO^2 en présence de l'acide acétique.

Comme procédé de dosage, il indique deux méthodes : l'une reposant sur la formation de l'anhydroformaldéhydaniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{CH}^2$, l'autre sur la combinaison que donne la formaldéhyde avec l'ammoniaque.

M. Trillat donne les premiers résultats qu'il a obtenus pour isoler le composé $\text{AzH} : \text{CH}^2$, qu'il croit devoir se former lorsqu'on ajoute une dissolution alcoolique de trioxyméthylène à une dissolution aminoniacale étherée en excès. L'existence de ce corps, qui est le premier terme des composés de la forme $\text{RAz} : \text{CH}^2$, donnerait facilement l'explication de la constitution de l'hexaméthylène-tétramine sur laquelle les auteurs ne s'entendent pas. D'après M. Trillat, la formule compliquée de ce corps, telle qu'elle est admise par les auteurs : $(\text{CH}^2)^6\text{Az}^4$, devrait être dédoublée, surtout si l'on considère que le calcul de la densité de vapeur ne donne pas de résultats tranchés pour l'adoption de la formule doublée. Dès lors, la constitution de l'hexaméthylèneamine serait :



M. A. COMBES rappelle qu'il a indiqué autrefois un procédé de préparation des amidoquinoléines, consistant à faire agir sur une diamine aromatique la pentanedione 2.4, puis à traiter le produit de condensation par l'acide sulfurique concentré; toutes les fois que les deux groupes AzH^2 dans les diamines sont fixés sur un même noyau benzénique, on obtient une amidoquinoléine, mais il n'en est pas de même si les deux groupes sont fixés sur deux noyaux différents. M. Combes, en traitant la benzidine par l'acétylacétone, a obtenu d'abord le produit de condensation $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^2$ qui, traité par l'acide sulfurique concentré à 100° , donne une amido phénylquinoléine et en même temps la tétraméthylidquinoléine $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{Az}^2$, fusible à 235° et identique à celle obtenue par M. Schestopal par la méthode de M. C. Beyer.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 56. — Thio-dérivés de la cellulose; par MM. C.-F. CROSS, E.-J. BEVAN et C. BEADLE.

La cellulose a de temps à autre attiré l'attention des observateurs, parini lesquels nous mentionnerons surtout M. Frémy, qui nous a donné une importante classification des parties constituantes des fibres et des tissus végétaux, mais elle n'est jamais devenue le sujet d'une étude systématique, comme celle, par exemple, qui a été consacrée à la structure chimique de la molécule de l'amidon. Cette insouciance relative des chimistes ne peut être attribuée à ce qu'ils attachaient moins d'intérêt à une substance qui est à la fois la matière première du monde végétal et une des premières nécessités du monde civilisé, mais plutôt aux caractères fondamentaux de la molécule de la cellulose, considérée comme individu chimique, qui sont pour la plupart d'ordre négatif.

La réaction sur laquelle nous avons aujourd'hui l'honneur d'appeler l'attention de la Société ne peut manquer, ce nous semble, d'attirer l'intérêt des chimistes sur ce sujet, car c'est le premier exemple d'un composé bien défini de la cellulose, parfaitement soluble dans l'eau, et, par conséquent, se prêtant à une étude beaucoup plus complète de cette remarquable substance, qu'il n'a été possible jusqu'ici d'effectuer.

Afin de montrer plus clairement la portée de cette réaction,

nous nous permettrons de donner un exposé rapide de la chimie de la cellulose, telle qu'elle existe à l'heure présente.

Le coton qui, en sa qualité de duvet de graine, occupe physiologiquement une position à part, doit néanmoins être regardé, à l'état de pureté, comme le type chimique de la cellulose.

Les celluloses du lin, du chanvre, de la ramie, qui sont des fibres d'écorce ou de tige, ressemblent cependant de très près par leurs caractères chimiques au coton typique. D'autre part les celluloses extraites des bois ou des fibres liquéfiées, ainsi que des agrégats fibreux des monocotylédonées, tels que les pailles des céréales et des graminées, diffèrent sous bien des rapports. Ainsi ces dernières donnent des réactions caractéristiques avec les sels d'aniline et se comportent avec l'acide sulfurique tout autrement que le coton. Celui-ci se dissout dans l'acide en formant une solution presque incolore, et après l'addition de l'eau et l'ébullition, se convertit sans perte sensible en dextrose, tandis que la cellulose de la paille, du bois, etc., se dissout avec un noircissement considérable et avec formation d'acide acétique et de furfural, mais la proportion de dextrose est faible.

Il est donc suffisamment démontré que les celluloses constituent une série de substances qui ne diffèrent entre elles que peu, il est vrai, sous le rapport de la composition empirique, soit entre les limites des nombres

C.....	43.0 à 44.4
H.....	6.2 5.9

mais qui présentent des variations nombreuses et fondamentales au point de vue de la constitution moléculaire. On peut dire généralement que les celluloses forment un groupe de substances relativement inertes, dont la composition élémentaire peut s'exprimer par la formule générale $nC^{12}H^{20}O^{10}.mH^2O$, mais dont la constitution, c'est-à-dire l'arrangement des atomes, et surtout des atomes C au sein de la molécule, est encore presque entièrement inconnue.

En ce qui touche la solution de ce problème, on suppose généralement que la molécule cellulosique, prenant le coton comme type, est un agrégat anhydre d'un grand nombre d'unités d'hydrates de carbone $C^6H^{12}O^6$ (FRANCHIMONT, *Rec. trav. chim.*, t. 3, p. 241), mais il faut se rappeler pourtant qu'il n'existe à notre connaissance aucune hydrolyse simple de la cellulose, et que tandis que l'amidon a été hydrolysé jusqu'à épuisement, et que toutes les phases de sa dissection moléculaire ont été soigneusement étudiées, la cellulose, de son côté, est très réfractaire aux

changements purement hydrolytiques. Cette résolution en molécules plus simples exige des traitements plus violents, dont nous citerons les suivants :

a. *Acide sulfurique*. — Les produits ultimes de décomposition par cet acide sont les hydrates de carbone plus simples de la formule $C^6H^{12}O^6$, les termes intermédiaires étant les sulfates $C^nH^{10n}O^{5n-x}(SO^4)^x$ d'une série ressemblant à la dextrine provenant de l'amidon (KÖNIG et SCHUBERT, *Monatsh.*, t. 6, p. 7).

Mais si nous regardons un tel groupe $C^6H^{12}O^6$ comme constituant la molécule de la cellulose, le mécanisme d'une telle réaction ne jette aucun jour sur son mode d'union ou d'arrangement dans la molécule-mère, et tout ce qu'une pareille décomposition démontre, c'est la tendance à former, sous un traitement énergique, des produits de résolution semblables à ceux que fournit l'amidon sous l'action de la simple hydrolyse.

b. *Acide nitrique*. — La cellulose est attaquée par l'acide nitrique étendu à une température de 60 à 100° (CROSS-BEVAN, *Journ. Chem. Soc.*, t. 43, p. 22), mais les produits sont d'un côté les acides carbonique et acétique et de l'autre l'oxycellulose. L'absence de produits solubles intermédiaires, comme les acides saccharique et mucique, est une preuve de plus que la cellulose ne peut être considérée, au même titre que l'amidon, comme un agrégat de groupes $C^6H^{12}O^6$.

c. *Hydrolyse alcaline des nitrates de cellulose*. — M. W. Will a obtenu l'acide oxypyruvique comme produit principal de la résolution des nitrates de cellulose par l'action des alcalis aqueux (*Berl. Ber.*, t. 24, p. 400). Donc, dans ces circonstances, la scission de la molécule se fait par groupe de C^3 et démontre encore que la molécule de la cellulose possède une constitution *sui generis*.

d. *Fusion avec les alcalis hydratés*. — Les produits de fusion de la cellulose à 200-300°, en présence des alcalis hydratés, sont les acides acétique (25 à 35 0/0), carbonique et oxalique et l'hydrogène. Le premier est le produit caractéristique, et il se forme en quantités et dans des conditions semblables à celles qu'on observe avec les hydrates de carbone plus simples, tandis que l'amidon n'en fournit que des quantités minimales (*J. Soc. Chim. Ind.*, t. 11, p. 966).

Les décompositions ci-dessus sont les plus importantes de la cellulose, et pourtant les conclusions qu'on peut en tirer relativement à la structure de la molécule cellulosique, sont peu satisfaisantes, et cela à cause du traitement trop énergique auquel il faut

avoir recours pour obtenir le démembrement des groupes C. Ce que nous pouvons dire seulement, c'est que tout en accentuant les relations générales de la cellulose avec le groupe des hydrates de carbone, elles la différencient complètement de l'amidon quant à sa constitution intime, et nous laisse complètement dans l'obscurité en ce qui concerne les caractères structuraux de la molécule.

Dans le fait, ce que nous savons positivement sur la cellulose est basé sur les *composés* qu'elle forme avec les radicaux acides et basiques, c'est-à-dire ceux qui dépendent de la présence dans la cellulose de groupes OH d'un caractère plus ou moins alcoolique.

Les *sulfates* ont déjà été mentionnés : c'est à peine si l'on peut dire qu'il existe un sulfate de cellulose ou acide cellulose-sulfurique ; les sulfates décrits par König et Schubert (*loc. cit.*), sont des dérivés d'une série de transition dont les poids moléculaires vont en diminuant, et qui constitue une dissection pièce à pièce de la molécule cellulosique, offrant une certaine analogie avec l'hydrolyse, graduée mais simple, de l'amidon.

Nitrates. — Les nitrates de cellulose sont des produits caractéristiques et définis. On peut en déduire que la cellulose est représentée par $nC^{12}H^{10}O^{10}$, le maximum de groupes OH pouvant entrer en réaction avec AzO^3 est 6 (ou $n \times 6$).

Des 10 atomes d'oxygène de la formule ci-dessus, 6 étant présents sous la forme de OH, il n'y en a que quatre dont la fonction reste à expliquer.

Acétates. — La cellulose ne réagit pas facilement avec l'anhydride acétique, exigeant une température de 80° sous pression. En chauffant avec l'anhydride à cette température, Schützenberger (*Comptes rendus*, t. 8, p. 814) obtint comme produit le plus élevé l'hexacétate, correspondant à l'hexanitate ci-dessus. M. Franchimont, en modifiant les conditions (*Berl. Ber.*, t. 13, p. 205), c'est-à-dire en ajoutant une petite quantité de $ZnCl^2$, démontra que la réaction peut avoir lieu au point d'ébullition de l'anhydride. Il obtint, lui aussi, l'hexacétate comme produit supérieur.

En poussant plus loin l'étude de cette réaction, nous avons plusieurs fois obtenu des résultats qui montrent que l'hexacétate n'est pas l'acétate le plus élevé, mais qu'il est possible de faire réagir encore deux autres groupes OH. Il est vrai que ces deux groupes OH peuvent provenir de l'hydratation d'un groupe CO, $(CO + H^2O = C \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix})$, autrement la formule $C^{12}H^{20}O^{10}$, avec

huit groupes OH, deviendrait $C^{12}H^{12}O^2(OH)^8$, et il faudrait alors représenter la cellulose par une chaîne fermée ou anneau de C.

A l'heure qu'il est les faits ne nous autorisent pas à nous prononcer définitivement sur le rôle de ces 4 atomes d'oxygène. D'autre part, la cellulose ne paraît pas contenir de groupe CO, mais seulement des groupes C-O-C, et pour notre part, nous sommes plutôt porté à donner la préférence à l'alternative de huit groupes OH avec une chaîne fermée d'atomes de carbone.

Benzoates. — La réaction bien connue de la cellulose avec les solutions concentrées des hydrates alcalins, étudiée pour la première fois par Mercer, a suggéré l'idée que les groupes OH entrant aussi en réaction, réagiraient de nouveau sur le chlorure de benzoyle et qu'il serait possible ainsi de préparer les benzoates correspondants par la méthode de Baumann (*Berl. Ber.*, t. 19, p. 3218). Ces benzoates, nous les avons préparés, obtenant comme produit le plus élevé le tétrabenzoate. En les traitant par l'anhydride acétique, nous avons obtenu des dérivés mixtes, dont l'analyse a fourni des nombres correspondant à la formule d'un dibenzohexacétate, ce qui confirme de nouveau notre opinion que la cellulose doit être représentée par la formule $C^{12}H^{12}O^2(OH)^8$.

Aux combinaisons de la cellulose ci-dessus décrites nous avons maintenant à ajouter le groupe de dérivés qui forment le principal sujet de la présente communication, c'est-à-dire la cellulose thio-carbonique. Les sels alcalins de ces dérivés se dissolvent aisément dans l'eau, et la réaction qui leur donne naissance constitue une nouvelle méthode de faire passer la cellulose en solution aqueuse. Avant donc de décrire cette réaction en détail, il est utile d'énumérer brièvement les méthodes jusqu'ici connues pour effectuer le même résultat.

Ces dissolvants spéciaux de la cellulose sont : 1° une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre ; 2° le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée, à l'aide de la chaleur ; 3° le chlorure de zinc en solution dans l'acide chlorhydrique aqueux concentré, solution qui agit instantanément à froid. (*Chem. News*, t. 63, p. 66.)

Nous n'avons nullement l'intention de donner une explication du mécanisme de l'action dissolvante de ces corps sur la cellulose, d'autant plus que nous n'avons encore qu'une idée fort imparfaite du phénomène de la solution en général. Le seul point sur lequel nous désirions appeler l'attention, c'est que dans chaque cas les effets sont le résultat d'une réaction chimique, et que ces réactions doivent nécessairement dépendre des groupes OH. Il est clair que dans toute formule constitutionnelle qui pouvait être proposée pour

la cellulose, les fonctions des groupes OH varieraient en basicité, et les preuves ne manquent pas que ces variations sont très considérables, un certain nombre de ces groupes étant doué de caractères nettement acides. En confirmation de cette manière de voir, nous citerons seulement les effets produits par le traitement de la cellulose d'un côté avec des solutions concentrées des hydrates alcalins, et de l'autre côté avec l'acide nitrique concentré.

Dans les deux cas il y a combinaison, accompagnée de profondes modifications structurales, c'est-à-dire de la gélatinisation de la fibre, l'effet, toutefois, n'allant pas jusqu'à la solution de la substance même.

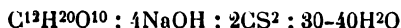
L'action dissolvante des réactifs au chlorure de zinc peut donc être attribuée à l'action réciproque simultanée de HCl avec les groupes OH basiques, et de Zn(OH)_2 avec les groupes OH acides. La solution ammonio-cuprique, de son côté, possède un certain caractère salin, et la combinaison avec la cellulose, qui en résulte peut être regardée comme une espèce de sel double. Mais il faut aussi prendre en considération les propriétés caractéristiques des deux éléments du réactif par rapport à la cellulose dont ils opèrent conjointement la solution, à savoir la tendance de l'ammoniaque à se combiner avec les groupes CO, et l'action oxydante de CuO. Les deux actions peuvent être suffisamment prononcées pour déranger l'équilibre de la molécule cellulosique, et quoique la cellulose régénérée ne donne aucune indication de changement essentiel ceci n'empêche pas qu'il n'y ait eu une redistribution des groupes constitutifs de la cellulose au moment de sa combinaison avec le réactif. Au point de vue général nous avons donc le droit de dire que la cellulose est également *gélatinisée* et par les réactifs acides et par les réactifs alcalins, mais qu'elle *ne passe en solution complète dans l'eau que sous l'action simultanée des deux groupes acides et basiques*.

Une telle condition, évidemment, n'est remplie que par un très petit nombre de substances. Dans la réaction que nous allons décrire, c'est-à-dire la solution de la cellulose sous l'action simultanée du bisulfure de carbone et des hydrates alcalins, la réalisation de cette condition est le seul trait qu'elle possède en commun avec les autres dissolvants de la cellulose cités plus haut.

Acide cellulose-thio-sulfo-carbonique. — Lorsqu'on traite la cellulose, sous une forme quelconque avec une solution concentrée d'hydrate de sodium (12.5 0/0 Na_2O), qu'on expose l'alcali-cellulose ainsi obtenue à l'action du bisulfure de carbone en vapeur, une nouvelle réaction a lieu, et au bout de quelques heures, il se

forme une masse jaunâtre qui se gonfle énormément par l'addition de l'eau, et qui, finalement entre complètement en solution. Ce composé soluble est une cellulose-thio-carbonique.

La réaction réussit le mieux quand les réactifs se trouvent dans proportion



le Na_2O étant sous la forme d'une solution aqueuse à 15 0/0 de l'hydrate (11 à 12 0/0 Na_2O) et la proportion en poids de cette solution étant de 3, 5 à 4 fois celui de la cellulose.

La solution brute qu'on obtient en dissolvant dans l'eau le produit de la réaction et contenant des produits secondaires jaunes (tri-thio-carbonate) fournit le dérivé cellulosique à l'état presque pur par un traitement avec une solution saturée de sel marin, ou avec l'alcool fort.

Elle est précipitée par la première en flocons, et par le second en masses filandreuses qui peuvent être lavés de nouveau avec une solution de sel à 13 0/0 ou par l'alcool à 65 0/0 respectivement.

En redissolvant dans l'eau on obtient une solution presque incolore, d'une viscosité extraordinaire et qui possède les propriétés suivantes :

a. *Coagulation spontanée.* — Abandonnée pour un temps qui dépend de la méthode de préparation et de purification, la solution se fige en formant un coagulum solide et ferme de cellulose (hydratée) du même volume que la solution originelle. Ce coagulum commence alors à se rétrécir peu à peu, en s'entourant d'une solution alcaline jaune (trithiocarbonate). Pendant ce rétrécissement la cellulose prend la forme du vase qui la contient.

b. *Coagulation déterminée par la chaleur.* — La solution peut être évaporée à sec en couches minces à des températures ne dépassant pas 40° sans décomposition sensible, la substance sèche étant parfaitement soluble. Mais de 70 à 80° la solution s'épaissit rapidement, et entre 80 et 90° la coagulation est presque instantanée. Ces phénomènes sont l'expression du fait que le composé est un produit d'association de cellulose, d'alcali et de bisulfure et que la coagulation ci-dessus décrite est la dissociation du composé en ses éléments constitutifs.

c. *Coagulation déterminée par les réactifs.* — D'après ce qui précède, il est évident que la régénération de la cellulose sera déterminée par les substances réagissant soit sur les alcalis, soit sur le groupe sulfuré : aussi les acides et les sels acides, les sul-

filtes et les oxydes métalliques accélèrent tous la décomposition.

d. *Propriétés de la cellulose régénérée.* — Nous avons admis que la cellulose est régénérée, sans modification, des solutions ci-dessus décrites, et cela est vrai d'une manière générale. Elle montre la même résistance que la cellulose normale à l'hydrolyse et à l'oxydation, et il suit de ce qui précède qu'elle lui ressemble dans ses capacités d'hydratation et aussi par ses propriétés physiques.

Les produits diffèrent quelque peu de la cellulose normale et entre eux sous le rapport de la constitution élémentaire, ainsi que le démontrent les analyses ci-dessous :

a. Échantillon préparé par la coagulation spontanée et analysé par la méthode ordinaire.

b. Échantillon préparé par la coagulation à 90-100° analysé par la méthode de combustion à l'acide chromique.

(a) 0,3500 substance donnèrent 0,5613 CO_2 et 0,2038 H_2O .

(b) (1) 0,111 substance donnèrent 93^{cc}, 3 gaz à 17° et 755^{mm}.

(2) 0,0952 substance donnèrent 80^{cc} gaz à 17° et 755^{mm}.

	(a).	(b).		Calculé pour $2\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
C	43.80	42.9	42.9	43.2
H	6.46	"	"	6.3

Il s'en suit que la proportion du carbone est un peu réduite. Il faut noter aussi que l'avidité du produit pour l'humidité est plus grande, l'humidité hygroscopique normale de la cellulose régénérée étant de 10 0/0 tandis qu'elle n'est que de 7 0/0 dans la cellulose originelle. La molécule primitive paraît donc avoir subi une hydratation représentée, dans les échantillons ci-dessus, par $2\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, et nous trouvons que ces produits, comme beaucoup d'autres hydrates des celluloses normales, réagissent avec l'iode en donnant une coloration bleue.

Il faut se rappeler cependant que dans la chimie du groupe cellulose, la détermination de la composition empirique ne fournit que peu de renseignements sur la fonction chimique et nous n'attachons donc que peu d'importance aux résultats ci-dessus.

D'autre part, nous avons observé dans la cellulose régénérée des caractères fonctionnels qui diffèrent de ceux du type normal, caractères qui sont indiqués par son mode d'action d'une part en présence des réactifs qui produisent la dissolution et de l'autre en présence des réactifs qui entrent en combinaison pour former les

éthers. Mais nous réservons les détails de ces expériences pour une prochaine communication.

Composition et constitution du produit. — La constitution de ce dérivé de la cellulose est indiquée d'avance : 1° par les conditions de sa formation et 2° par les circonstances aussi bien que par les produits de sa décomposition, qui, dans des conditions bien réglées, sont purement et simplement les réactifs employés. Dans la réaction originelle nous avons les proportions suivantes :

Cellulose.	Na ² O.	CS ² = S ² .
100	38	39

Dans le produit purifié par l'alcool ce rapport devient (moyenne de plusieurs analyses) :

100	19	20
-----	----	----

En dissolvant de nouveau dans l'eau et en précipitant soit par l'alcool, soit par la solution saline, la dissociation s'accroît et la proportion devient :

100	4,5	4,5
-----	-----	-----

En d'autres termes, la proportion entre Na²O et CS² reste constante, avec une diminution progressive calculée sur la cellulose. Le fait que notre dérivé présente une série de formes de dissociation et qu'il reste soluble à la limite inférieure indiquée ci-dessus, prouve que l'unité de réaction de la cellulose n'est pas constante et peut devenir une molécule de dimensions très considérables, au moins 4 C¹²H²⁰O¹⁰.

La constitution du dérivé peut s'exprimer par la formule générale $CS \begin{smallmatrix} OX \\ \diagdown \\ SNa \end{smallmatrix}$; X représentant l'unité variable de cellulose, c'est-à-dire le résidu entrant en réaction. Ceci n'est cependant pas un résidu cellulosique pur et simple, mais un *alkali-cellulose* : fait auquel on devait s'attendre *a priori* et qu'il est facile de démontrer en traitant la solution par le chlorure de benzoyle, qui précipite la cellulose à l'état de benzoate.

La formule peut donc s'écrire $CS \begin{smallmatrix} O(XONa) \\ \diagdown \\ SNa \end{smallmatrix}$,

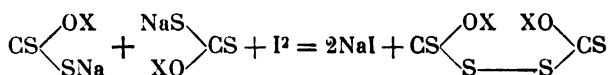
ce qui est aussi en harmonie avec les résultats analytiques déjà cités, et la substance elle-même peut être décrite comme le sel sodique de l'acide alkali-cellulose-xanthique.

En effet, la solution de la substance donne des précipités d'un

jaune brillant avec les sels de mercure et de zinc et un précipité plus orangé avec les sels de plomb.

De plus, ainsi qu'il a été dit plus haut, la substance purifiée, en présence d'une certaine quantité d'eau, se dissocie spontanément en cellulose, en alcali et en bisulfure de carbone, ce qui confirme l'analogie.

Enfin, les solutions sont précipitées par l'iode, le précipité étant un thio-dérivé qui se redissout facilement dans une eau alcaline avec formation de la substance primitive. Cette décomposition effectuée quantitativement donne des nombres assez constants. La réaction générale des dérivés de ce groupe s'exprime par l'équation :



avec un rapport $\text{I}^2 : \text{S}^2$, S^2 représentant une moitié du soufre total du xanthate. Le rapport que nous obtenons avec notre substance, dépasse ce dernier de la moitié exactement, c'est-à-dire $3 \text{I}^2 : 4 \text{S}^2$, 4S^2 représentant la totalité du soufre du cellulose-xanthate. Il paraît donc que les atomes Na dans l'alcali-cellulose réagissent aussi, l'oxygène étant fixé, et ceci est confirmé par le fait que la substance précipitée ne contient pas de sodium et aussi qu'elle se redissout facilement dans les solutions alcalines étendues, la présence d'un agent réducteur n'étant pas nécessaire.

La seule conclusion à tirer de cette accumulation de faits concordants est celle que nous avons exprimée par anticipation, c'est-à-dire que notre dérivé est l'éther thio-sulfo-carbonique d'un radical alcali-cellulosique.

Les hypothèses alternatives, à savoir que nous avons à faire à un mono ou un tri-thio-carbonate, sont *a priori* très peu probables ; et de plus, elles ne sont pas conformes à la plupart des faits que nous venons d'énumérer. L'improbabilité est augmentée encore par les deux considérations suivantes : 1° on n'observe aucune réaction pareille à celle que nous avons décrite entre l'alcali-cellulose et le sulfure de carbone COS, et 2° rien ne fait croire à l'union d'un atome de soufre avec le résidu cellulosique.

D'autre part, la formation du cellulose-thio-carbonate suggère la probabilité de l'existence des éthers carboniques, de la cellulose, ou de l'acide celluloso-carbonique, et la preuve de cette formation jetterait le jour le plus vif sur la fonction de la cellulose dans la plante et sur la physiologie générale de la cellule végétale.

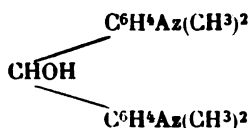
Le travail actuel ne peut donc être regardé que comme une communication préliminaire. Il est clair qu'il est susceptible d'un grand nombre de développements, et nous sommes occupés à en poursuivre l'étude.

**N° 57. — Analyse qualitative et quantitative de la formaldéhyde ;
par M. A. TRILLAT.**

Depuis que la formaldéhyde (généralement connue dans le commerce sous le nom de *formol*) a reçu des applications, soit comme matière première servant à la préparation de certaines couleurs, soit comme agent antiseptique, on peut avoir intérêt à connaître des procédés permettant de décélérer la présence de ce corps et de le doser dans ses solutions. J'ai cherché des méthodes pouvant répondre à ce double but, et ces procédés analytiques peuvent se résumer ainsi qu'il suit.

Recherche qualitative.

1^{re} Méthode. — Lorsqu'on oxyde le tétraméthylamidodiphénylméthane $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ par le bioxyde de plomb et l'acide acétique, il se manifeste une coloration bleue intense résultant de la formation de l'hydrol



J'ai utilisé cette réaction pour reconnaître dans une solution la présence de la formaldéhyde à l'état libre et même, dans certains cas, à l'état de combinaison (1). Elle est favorisée par l'extrême facilité avec laquelle la formaldéhyde se condense avec la diméthylaniline. On procède de la manière suivante :

On verse un demi-centimètre cube de diméthylaniline dans la dissolution à essayer et on l'agite vivement après l'avoir acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique. La combinaison entre la formaldéhyde et la diméthylaniline s'effectue en chauffant le liquide pendant une demi-heure au bain-marie. Après l'avoir rendu alcalin on le porte à l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur de la dimé-

(1) Il s'agit principalement des combinaisons de la série grasse. Le procédé est encore applicable lorsque le résidu $= \text{CH}^2$ de la formaldéhyde est fixé par l'azote à certaines amines aromatiques.

thylaniline ait complètement disparu, puis on le passe à travers un petit filtre en papier. Après deux à trois lavages à l'eau, on étale le filtre au fond d'une petite capsule en porcelaine, on l'humecte avec de l'acide acétique et on y projette une petite quantité de bioxyde de plomb finement pulvérisé. La coloration bleue de l'hydrol sera l'indice de la présence de la formaldéhyde dans la dissolution.

2° *Méthode.* — J'ai reconnu que la formation de l'anhydroformaldéhyd'aniline $C^6H^5Az:CH^2$ s'effectuait très facilement lorsque l'on faisait agir la formaldéhyde sur l'aniline, non pas en présence des acides, comme l'indiquent certains auteurs, mais simplement en solutions aqueuses très étendues. Cette solution aqueuse d'aniline est obtenue en dissolvant 3 grammes d'aniline dans 1 litre d'eau distillée.

Dans un long tube à essai on mélange 20 centimètres cubes de cette solution avec 20 centimètres cubes du liquide à essayer et neutralisé. En présence de l'aldéhyde formique, il se forme, après plusieurs heures, un nuage blanc très léger. Cette réaction est très sensible, elle permet de reconnaître la formaldéhyde dans une dissolution au 1/20000°. Dans ce cas, le trouble n'apparaît qu'après plusieurs jours.

Cette réaction est commune à l'aldéhyde acétique.

Recherche de la formaldéhyde dans les substances alimentaires.

Les produits liquides, après avoir été décolorés et filtrés, seront soumis à l'une des méthodes précédentes. Les produits solides seront traités à l'eau bouillante, afin de dissoudre le trioxyméthylène provenant de la polymérisation de la formaldéhyde et adhérent aux surfaces.

L'examen microscopique des viandes ayant subi un traitement à la formaldéhyde pourra donner d'utiles indications. On remarquera certaines taches blanches ayant l'aspect microscopique de la peau tannée (1).

La recherche de la formaldéhyde dans les substances alimentaires devient souvent impossible, parce qu'elle donne avec certains principes organiques des combinaisons dont on ne peut pas la régénérer.

Dosage de la formaldéhyde.

1^{re} *Méthode.* — On a indiqué une méthode pour doser la formaldéhyde, consistant à déterminer la quantité d'ammoniaque

(1) A. TRILLAT, C. R., 30 mai 1892.

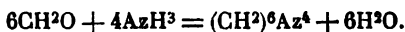
nécessaire pour la transformer en hexaméthylène-amine. Dans ce procédé on ajoute à une solution de formaldéhyde une quantité connue d'ammoniaque en excès, de manière à obtenir l'hexaméthylène-amine $(\text{CH}_2)^6\text{Az}^4$; on dose ensuite l'excès d'ammoniaque par une solution normale d'acide sulfurique.

Ce procédé de dosage présente deux causes d'erreur : 1° les solutions de formol livrées par le commerce ont presque toujours un certain degré d'acidité dont la méthode ne tient pas compte ; 2° l'hexaméthylène-amine a une réaction alcaline.

Pour éviter en partie ces causes d'erreur, je procède de la manière suivante :

On dose préalablement l'acidité d'une quantité connue de la solution au moyen de la soude normale en se servant de la phtaléine du phénol comme indicateur, puis dans un ballon de 500 centimètres cubes on mesure 10 centimètres cubes de la solution à titrer. On étend d'eau et on ajoute une quantité déterminée d'une solution titrée d'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur soit fortement ammoniacale. Le contenu du ballon est ensuite soumis à un courant de vapeur afin d'enlever l'excès d'ammoniaque que l'on recueille dans l'eau et que l'on dose au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique. On aura la quantité d'ammoniaque combinée en retranchant de la quantité totale celle qui se trouve en excès dans la partie distillée et en tenant compte de l'acidité primitive de la solution, acidité qui aura été déterminée par l'analyse préalable.

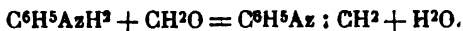
L'équation suivante permet de calculer le rapport dans lequel se fait la combinaison



Dans ce procédé, une partie seulement de l'hexaméthylène-amine se trouve entraînée par la distillation.

2^{me} Méthode. — Dans une dissolution de 3 grammes d'aniline dans un litre d'eau, on laisse tomber goutte à goutte et sous bonne agitation de 1 à 4 centimètres cubes de la solution à titrer, selon sa concentration présumée. Il se forme un nuage blanc qui, après plusieurs agitations, finit par se déposer complètement. Après 48 heures on filtre le liquide sur un papier taré et l'on s'assure que les eaux filtrées contiennent un excès d'aniline. On sèche à 40° et on détermine le poids du précipité.

La quantité correspondante de formaldéhyde est donnée par l'équation suivante :



On opérant dans les conditions décrites, on obtient des résultats rigoureusement comparables, mais l'analyse de l'anhydroformaldéhydaniline ne m'a pas donné des chiffres concordant exactement avec la formule $C^6H^5Az \cdot CH^3$. Il s'ensuit que la méthode n'est pas rigoureusement exacte, mais elle le sera suffisamment dans beaucoup de cas.

N° 58. — Creuset électrique; par MM. DUCRETET et LEJEUNE.

L'appareil que nous allons décrire est destiné aux recherches et essais de laboratoire. Le premier type que nous avons fait con-

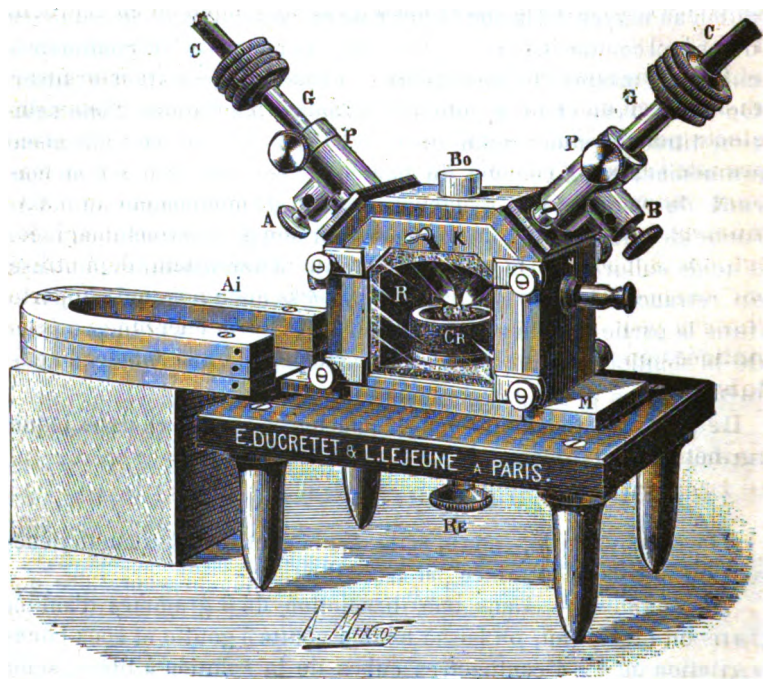


Fig. 1.

naitre en 1892 était à charbon vertical; il dérivait du four électrique de Siemens.

Le modèle actuel (*fig. 1*) est encore vertical, mais ses charbons CC' sont obliques-mobiles dans leur monture métallique GG' ; il est facile de les amener en contact ou de les écarter l'un de l'autre. Comme dans le premier type, l'ensemble forme un espace

clos à parois réfractaires R recevant le creuset mobile Cr. Des conduits servent à la circulation des gaz et à l'introduction des matières soumises à l'action électrothermique de l'arc électrique (1).

Les phénomènes de fusion et de réduction peuvent être directement observés, les parois de cet appareil étant à fermetures mobiles K garnies de mica que l'on peut remplacer par des plaques réfractaires.

Le creuset mobile Cr se déplace de l'extérieur de l'appareil au gré de l'opérateur, la sole sur laquelle il se trouve posé est commandée par la tige à coulant Re. Suivant les matières à réduire, ce creuset Cr, en forme de coupelle, est métallique ou en charbon, plombagine, magnésie, chaux, etc.

L'arc qui jaillit entre les deux charbons CC' est transformé, à distance, en une flamme allongée formant un véritable chalumeau électrique par suite de l'action directrice d'un aimant Ai placé près de l'appareil (*fig. 1*). On peut ainsi diriger l'arc sur la matière contenue dans le creuset et l'amener graduellement au maximum de température. Cette disposition, que nous avons imaginée, est une application nouvelle d'un phénomène connu, déjà utilisé par Jamin dans sa lampe électrique. Le bloc de bois qui supporte l'aimant peut être supprimé ; il suffit de lui donner une position inclinée, en le faisant reposer directement sur la table et l'ardoise.

Le petit modèle (*fig. 1*) peut supporter, avec des charbons d'un diamètre convenable, un courant de 40 ampères. Avec un courant de 12 ampères et 55 volts aux bornes, on peut obtenir la réduction d'oxydes et la fusion des métaux les plus réfractaires en quantité plus que suffisante pour leur analyse chimique ou spectrale. Toutes les expériences classiques et les essais de laboratoire qui exigent une température très élevée peuvent être réalisés avec ce petit appareil.

M. Moissan, par ses remarquables travaux, a montré le parti que les chimistes et les industriels peuvent tirer de la méthode électrothermique, mettant en jeu, tout à la fois, le courant électrique et les affinités chimiques à la température très élevée que donne facilement l'arc électrique ; cette température maxima, déterminée par M. Violle, serait de 3500° centigrades, point de volatilisation du carbone.

(1) *Lumière électrique*, 10 décembre 1892, 18 février et 11 mars 1893.

Récemment (1) MM. Joly et Vèzes, à l'Ecole normale supérieure, avec notre creuset électrique, ont pu amener à l'état métallique, sans oxydation, le ruthénium et l'osmium, en les soumettant, en vase clos, en présence de gaz convenables, à la température très élevée de l'arc électrique. En opérant dans l'air, malgré la rapidité de la fusion, le métal est toujours oxydé. Avec le chalumeau oxyhydrique, le ruthénium s'oxyde en fondant, et il y a par suite une perte sensible de métal ; l'osmium s'oxyde et il se vaporise à l'état d'acide osmique. Il en est de même pour tous les métaux difficilement fusibles et facilement oxydables.

La solubilité du carbone amorphe (charbon) dans le fer ou la fonte liquéfiée, et dans d'autres métaux, est facilement réalisée avec l'arc, en vase clos, que donne notre creuset électrique. Les alliages du fer avec le carbone, le manganèse, le chrome, le tungstène, l'uranium, etc., peuvent être étudiés.

Le même appareil, construit en plus grandes dimensions, pour des courants beaucoup plus intenses, permet d'agir sur une masse plus grande de matières. Il convient, dans ce cas, de faire circuler un courant d'eau autour des montures métalliques PP' qui reçoivent les gros charbons ; ces montures sont alors munies d'une double enveloppe de circulation.

Il est indispensable d'interposer entre l'opérateur et le creuset un large écran en verre fumé, en verre rouge rubis ou en verres colorés de couleurs complémentaires superposées donnant une teinte neutre. Ces écrans arrêtent une grande partie des rayons lumineux que l'œil ne peut supporter, et ils évitent sur la peau l'action calorifique de l'arc qui peut provoquer une inflammation comparable au « coup de soleil ». Les plaques au gélatino-chlorure d'argent, avec lesquelles on peut obtenir toutes les teintes jusqu'à l'opacité complète (suivant le temps d'exposition à la lumière et la durée d'immersion dans le bain développateur), constituent d'excellents écrans ; ils chauffent moins que ceux ci-dessus.

Ne toucher aux conducteurs du creuset qu'en les prenant par leurs parties isolées, les courants continus ou alternatifs employés pouvant être dangereux à supporter. Il est utile, du reste, d'introduire dans le circuit, près de l'appareil, un interrupteur (ordinaire ou inverseur) pour forts courants.

(1) *Comptes rendus, Académie des sciences*, n° 9, 27 février, et n° 11, 13 mars 1893.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 59. — Fabrication du sulfate d'alumine ;
par MM. A. et P. BUISINE.

Pour fabriquer le sulfate d'alumine on emploie le kaolin, la cryolithe ou la bauxite.

Nous allons décrire succinctement les procédés de fabrication du sulfate d'alumine au moyen de ces trois matières premières, en insistant sur les derniers perfectionnements qui ont été apportés dans cette industrie.

1° PROCÉDÉ AU KAOLIN. — C'est le premier procédé employé pour fabriquer le sulfate d'alumine. Voici la composition d'un kaolin anglais dont on se sert beaucoup dans les usines allemandes. Séché à 100° il renferme :

SiO ₂	45.3 %
Al ₂ O ₃	39.9
Fe ₂ O ₃	0.6
H ₂ O (eau de combinaison).....	13.0

On calcine d'abord le kaolin à une température relativement basse ; on le broie, on le passe sur un tamis fin et on le mélange avec de l'acide sulfurique de densité 1,45. On injecte ensuite de la vapeur au sein de la masse pour provoquer la réaction qui est très énergique.

L'acide est complètement saturé, si on a employé une quantité convenable de kaolin. Le résidu est repris par l'eau, et, quand la solution a une densité de 1,29, on la filtre. Le liquide filtré est évaporé jusqu'à ce que, par refroidissement il se solidifie.

On peut employer du kaolin non calciné, mais il est plus difficile à attaquer et, pour que la réaction soit complète, il faut alors la faire sous pression.

Le sulfate d'alumine brut du commerce est le produit de la réaction, non traité par l'eau. Il contient 10 à 12 0/0 d'alumine à l'état de sulfate, et 25 à 30 0/0 de matières insolubles, (silice et kaolin non décomposé) et environ 1 0/0 d'acide libre.

On l'emploie dans la fabrication des pâtes à papier de qualité inférieure, la matière insoluble sert de charge. Il a été également proposé pour l'épuration des eaux résiduaires.

2° PROCÉDÉS ALCALINS (1). — Actuellement on emploie de préférence les procédés dits alcalins qui permettent d'obtenir du sulfate d'alumine à peu près exempt de fer.

On prend comme matière première la cryolithe et la bauxite.

Ces procédés sont devenus pratiques et sont appliqués sur le continent et dans quelques usines anglaises.

Cette fabrication nécessite l'emploi du carbonate de soude s'il s'agit de la bauxite et au contraire ce sel est un sous-produit dans le cas où l'on traite la cryolithe.

Procédé à la cryolithe. — La cryolithe est une roche abondante au Groenland, c'est un fluorure double d'aluminium et de sodium qui répond à la formule $\text{Al}^3\text{F}^{16}, 6\text{NaF}$. Lorsqu'on chauffe au rouge, pendant quelques heures, un mélange intime de 1 équivalent de cryolithe avec 6 équivalents de carbonate de chaux on obtient un dégagement d'acide carbonique, du fluorure de calcium et de l'aluminate de soude, comme l'indique l'équation :



En traitant la masse par l'eau, on lui enlève l'aluminate de soude soluble et il reste comme résidu du fluorure de calcium.

A Copenhague, où ce procédé est appliqué, la décomposition de la cryolithe par le carbonate de chaux s'effectue dans des fours à moufle; on a en effet reconnu, qu'ils ont sur les fours à réverbère ordinaires, employés dans les usines de Hambourg l'avantage d'élever d'une manière plus régulière la température de la masse et d'opérer une décomposition plus complète de la roche.

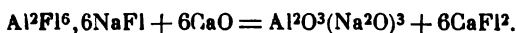
La solution d'aluminate de soude est abandonnée au repos pour la débarrasser des matières en suspension; on décante ensuite le liquide clair, et on le fait passer dans un récipient spécial, où on le soumet à l'action de l'acide carbonique qui se dégage pendant la décomposition de la cryolithe.

A cet effet, les gaz qui sortent des fours sont d'abord lavés. Ce lavage a pour but de les refroidir, et en même temps de les débarrasser de l'acide sulfureux qu'ils contiennent. On les refoule alors au moyen de pompes, dans la solution d'aluminate. Dans ces conditions, il se forme du carbonate de sodium et de l'hydrate d'alumine qui se précipite à l'état gélatineux. Pour obtenir un précipité granuleux, on décompose l'aluminate de soude par le bicarbonate de soude.

(1) *Soc. Chem. ind.*, 1892, p. 53.

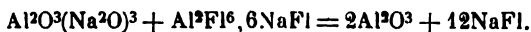
On décante ensuite la solution limpide de carbonate de soude et on la concentre. Quant à l'alumine hydratée, elle est, après lavage, traitée par l'acide sulfurique. La solution de sulfate d'alumine concentrée à un degré convenable fournit, par refroidissement, le sulfate d'alumine commercial à l'état solide.

D'après Sauerwein, on peut également obtenir, par voie humide, de l'aluminate de soude au moyen de la cryolithe. Il suffit pour cela de la réduire en poudre fine et de la faire bouillir avec un lait de chaux. L'équation suivante rend compte de la réaction qui se produit :



Quand, par le repos, le fluorure de calcium s'est séparé, on décante le liquide clair, et on lave le résidu, avec de l'eau ; les premières eaux de lavage sont ajoutées à la solution limpide d'aluminate de soude ; les secondes servent à la préparation d'un nouveau lait de chaux.

La décomposition de l'aluminate de soude, en carbonate de soude et alumine hydratée, peut se faire au moyen de l'acide carbonique comme nous l'avons indiqué plus haut ; mais on peut arriver au même résultat en agitant vivement la solution chaude d'aluminate de soude avec de la cryolithe finement pulvérisée. On a la réaction suivante :



Par décantation, on sépare le fluorure de sodium de l'alumine qui est lavée ; on peut alors décomposer ce fluorure de sodium en soude caustique et fluorure de calcium insoluble par l'action de la chaux.

La soude caustique obtenue peut être facilement mise sous une forme commerciale, mais le fluorure de calcium est un sous-produit sans valeur.

On a également tenté de rendre industriel un procédé consistant à traiter par l'acide sulfurique la cryolithe préalablement broyée. On obtient ainsi un mélange de sulfate d'alumine et de sulfate de soude avec de l'acide fluorhydrique que l'on condense.

Mais ce procédé n'avait aucune chance de se développer à cause du peu de valeur du sulfate de soude et de l'acide fluorhydrique aqueux.

Procédé à la bauxite. — Voici l'analyse de quelques échantillons de bauxite,

	FRANCE.				IRLANDE.			ALLE- MAGNE.
	1	2	3	4	1	2	3	1
Al ² O ³	59.00	73.00	63.80	59.80	53.80	52.00	46.40	48.80
Fe ² O ³	8.00	1.50	6.70	17.90	1.60	4.60	15.10	23.30
SiO ²	16.60	16.50	6.30	1.50	8.70	12.00	10.40	3.30
TiO ²	»	»	»	»	5.80	6.20	4.20	»
Perte au rouge.	16.30	9.00	23.10	21.00	29.30	24.00	23.40	24.70

La propriété que possède l'hydrate d'alumine naturel d'être soluble dans les alcalis caustiques et insolubles dans les carbonates alcalins, a été le point de départ d'un procédé alcalin de préparation du sulfate d'alumine au moyen de la bauxite, et ce moyen est appliqué avec grand succès en Angleterre, et dans certaines usines du continent.

Dans le procédé actuel de fabrication, on ne produit pas l'aluminate de soude par voie humide, en faisant bouillir la bauxite pulvérisée avec l'alcali caustique, mais bien en la calcinant à haute température avec du carbonate de soude dans un four à réverbère ordinaire ou dans un four à moufle.

Au lieu de carbonate de soude, on peut employer le mélange Leblanc ; sulfate de soude, chaux et charbon. Dans les deux cas, la masse obtenue est soumise à un lessivage méthodique à l'eau pour séparer l'aluminate de soude et les autres produits solubles du résidu insoluble. Les solutions sont soumises à une purification préliminaire, puis à l'action d'un courant de gaz, provenant des fours à calcination ou de fours à chaux.

L'acide carbonique que contiennent ces gaz agissant sur l'aluminate de soude, donne de l'hydrate d'alumine qui se précipite sous une forme plus ou moins dense suivant la température et la pression auxquelles a lieu la décomposition, et en carbonate de soude qui reste en solution.

Si la bauxite contient de la silice, le silicate de soude formé en même temps que l'aluminate est également décomposé par l'acide carbonique ; aussi l'alumine contient-elle souvent de la silice.

Après avoir lavé l'alumine à l'eau jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus trace de carbonate de soude, on la dissout dans l'acide sulfurique dans des cuves doublées de plomb. On a soin de mettre un léger excès d'alumine pour neutraliser tout l'acide. On filtre,

on concentre jusqu'au degré convenable, et on laisse la cristallisation s'opérer dans des auges en plomb.

Le sulfate d'alumine ainsi obtenu contient toujours des quantités appréciables quoique faibles de fer, et, lorsqu'on le dissout dans l'eau, la solution est généralement louche. Cela tient à la présence d'une petite quantité de silice ou d'alumine libre.

Ce produit ne peut pas être employé par les teinturiers, mais il convient très bien pour l'encollage des meilleures qualités de papier.

Malgré sa simplicité apparente, ce procédé s'est heurté dans la pratique à certaines difficultés qui en ont retardé le développement et, quoique très employé actuellement, il n'est pas certain qu'il soit économique. Le succès de la fabrication dépend de la nature et de la composition de la matière alumineuse brute, ainsi que de la pureté de l'acide carbonique que l'on peut obtenir avec les fours à calcination ou les fours à chaux.

Il y a quelques années, Newland a fait breveter un procédé de fabrication du sulfate d'alumine au moyen des liquides obtenus en dissolvant la bauxite dans l'acide sulfurique. Malheureusement le sulfate d'alumine ainsi obtenu contient beaucoup de fer.

Newland a donné en outre une méthode très ingénieuse permettant de séparer le fer contenu dans ce sulfate d'alumine par l'emploi de moyens purement mécaniques.

On concentre les liquides bruts à 37° et on laisse cristalliser par refroidissement. On broye ensuite les écailles cristallines tendres avec l'eau mère et on pompe, ou on fait arriver sous pression le magma obtenu dans un filtre-pressé ; la pression finale étant de 150 à 200 livres par pouce carré, on obtient des gâteaux durs de cristaux formés de $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$ presque pur.

La quantité de fer qu'ils contiennent varie avec la qualité de la bauxite employée. On concentre de nouveau l'eau mère qui a fourni les premiers cristaux, on fait recristalliser et on filtre le magma. On ajoute ordinairement les gâteaux provenant de cette seconde cristallisation, à la liqueur brute primitive de bauxite ; tandis qu'on fait passer l'eau mère par la même série d'opérations : Concentration, cristallisation et filtration.

On concentre le liquide provenant de la troisième et dernière pression, jusqu'à ce qu'il ait atteint la densité voulue et se soit solidifié. On obtient ainsi un produit de *qualité inférieure* assez impur.

Les principales impuretés du sulfate d'alumine sont : le fer et l'acide sulfurique libre.

La proportion de fer varie entre 0,003 0/0 et 0,5 0/0.

Les produits qui en contiennent moins de 0,01 0/0 sont généralement considérés comme purs, et sont employés dans les teintureries et les fabriques produisant les meilleures espèces de papier blanc. Les teinturiers et les corroyeurs que ces petites quantités de fer pourraient gêner sont obligés d'employer l'alun.

Le sulfate d'alumine commercial contient du fer aux deux degrés d'oxydation, et en proportions variables.

Employé au collage du bon papier à écrire, il peut contenir jusqu'à 0,15 0/0 de fer, sans inconvénients appréciables et, si tout le fer est à l'état ferreux, la proportion de ce corps peut atteindre 0,3 0/0 sans affecter la couleur du papier ; mais, dans ce cas, ce dernier peut prendre, par une longue exposition à l'air, une teinte jaunâtre, surtout s'il est soumis à l'action directe du soleil ; quand la proportion de fer dépasse 0,3 0/0 le sulfate d'alumine ne peut plus servir que pour les papiers inférieurs ou colorés.

La quantité d'acide libre varie de 0,2 à 1 0/0 d'acide sulfurique, elle dépasse rarement 0,5 0/0. Cet acide n'est point laissé libre, par suite d'une difficulté de neutralisation, mais à dessein pour donner une plus belle apparence au produit.

Le sulfate d'alumine neutre ou légèrement basique, contenant 0,5 0/0 de fer au maximum est jaunâtre, par suite de la présence de sulfate ferrique basique ; si la proportion de fer à l'état ferrique s'élève à 0,15 0/0, sa couleur est aussi foncée que celle de la cire d'abeilles.

En présence d'acide libre, cette proportion de fer ne colore guère le produit ; en outre, si le fer est à l'état ferreux, on ne constatera aucune coloration, mais seulement une très faible teinte verdâtre, quand la proportion de fer, au minimum, atteindra 0,5 0/0.

La présence d'une trace d'acide libre n'a généralement pas d'inconvénient, surtout dans la fabrication du papier, car cet acide a l'avantage de décomposer le savon de résine.

Le résidu insoluble dans l'eau constitue une troisième impureté qui peut présenter parfois des inconvénients, il dépasse rarement 0,3 0/0. Les autres impuretés peuvent être la potasse, la soude, la magnésie, le chlore et l'acide nitrique, mais leur présence est purement accidentelle, et n'offre pas d'inconvénients. On a quelquefois trouvé jusqu'à 2 0/0 de zinc dans des échantillons de qualité inférieure. C'est une cause d'erreur dans le dosage de l'alumine sur laquelle il est bon d'attirer l'attention.

Le sulfate commercial contient ordinairement 13 à 15 0/0 de Al_2O_3 .

Pour doser le fer contenu dans le sulfate d'alumine, on ajoute à la dissolution d'un poids donné du produit un excès de soude caustique; le précipité formé est recueilli sur un filtre, on le dissout dans l'acide sulfurique, on réduit par le zinc, et on titre au moyen d'une liqueur de permanganate.

Quand on n'a que des traces de fer on le dose colorimétriquement.

Pour doser l'acide libre on ajoute du sulfate de potasse au sulfate d'alumine en dissolution dans l'eau et on évapore à siccité. On pulvérise le résidu et on l'épuise par l'alcool pour dissoudre l'acide libre que l'on dose dans la solution au moyen d'une liqueur titrée de soude.

La Société anonyme des anciennes salines domaniales de l'Est a fait breveter un procédé pour séparer le fer que contient le sulfate d'alumine. Ce procédé consiste à ajouter à une solution légèrement acide et presque bouillante de sulfate d'alumine, du sulfite, du bisulfite ou de l'hyposulfite de soude, ou bien du bioxyde de baryum et de l'acide dilué, ou bien encore de l'eau oxygénée.

Pour séparer le fer on peut encore traiter la solution de sulfate d'alumine brut, d'une densité de 1,29, par du chlorure de chaux ou de l'acide nitrique de façon à peroxyder tout le fer. On laisse reposer la solution plusieurs mois, le fer se dépose mais incomplètement à l'état de sulfate basique qui entraîne un peu d'alumine. Pour faire disparaître la teinte due au fer restant dans le produit, il suffit de le ramener à l'état de sel ferreux et pour cela on fait bouillir la solution avec du charbon de bois en poudre.

Le sulfate d'alumine débarrassé par un traitement convenable du fer et des autres impuretés, possède une teinte jaunâtre ou grise due à la présence d'une trace de chrome.

Pour détruire cette teinte, Kynaston (1) propose d'ajouter au produit une couleur complémentaire, le méthylorange ou la tropéoline.

On concentre à un degré convenable la solution de sulfate d'alumine et on ajoute au liquide chaud une solution étendue de méthylorange en quantité déterminée par un essai préalable.

Suivant la qualité de la matière colorante il en faut plus ou moins, mais, en général, une partie de méthylorange suffit pour éteindre la coloration produite par 600 à 1200 parties d'oxyde de chrome dissous.

Si le chrome est à l'état d'acide chromique il faut d'abord le

(1) Eng. Pat., n° 962, 20 janvier 1892.

transformer en sel de sesquioxyde de chrome au moyen d'un sulfite alcalin ou de tout autre agent réducteur.

N° 60. — Situation de l'industrie des phosphates et des superphosphates; par M. L. LINDET.

L'agriculture est aujourd'hui convaincue qu'il est nécessaire de pourvoir de phosphates les terrains granitiques, où ces phosphates font défaut. Elle est également convaincue qu'il est nécessaire de remplacer chaque année, l'acide phosphorique que la récolte enlève, et elle vient demander à l'industrie de lui mettre sous la forme d'un produit pulvérulent et assimilable, les os que fournit l'abattage des animaux, les scories, auxquelles donne naissance la transformation en acier des fontes phosphoreuses, les phosphates minéraux que nous extrayons de notre sol ou que nous importons de l'étranger.

Os. — La quantité d'os dont l'agriculture dispose chaque année est énorme, mais elle est difficile à connaître. En m'appuyant sur les statistiques relatives à la consommation de la viande en France, à l'importation des viandes, au poids des chevaux abattus et des bêtes mortes de maladie, à l'importation des os, j'ai pu estimer approximativement cette quantité à près de 300,000 tonnes.

Sur ces 300,000 tonnes, l'industrie de la colle et du noir en reçoit de 100 à 110,000 tonnes. Le reste, abandonné dans les fumiers, ou enfoui directement dans le sol, met un temps plus ou moins long à restituer à la terre son phosphate de chaux.

Ces 100 à 110,000 tonnes sont dans la proportion de 90 0/0 employés à la fabrication de la colle, fournissent 55 à 60,000 tonnes d'os dégelatinés, contenant environ 35,000 tonnes de phosphate de chaux. Ces os dégelatinés sont ou bien pulvérisés (poudre d'os) ou bien traités par l'acide sulfurique (superphosphates).

La fabrication du noir animal a diminué dans une proportion considérable, depuis la substitution des filtres à toiles (dits mécaniques), aux filtres à noir dans les sucreries. M. de Bonnard, qui a bien voulu me donner ces renseignements estime à 5 ou 6,000 tonnes la quantité d'os transformés en noir animal. Ce noir, à l'état de vieux noir ou de noir de raffinerie retournée à l'agriculture.

La fabrication du phosphore, centralisée dans les usines Cogniet, fournit annuellement 250,000 kilogrammes de phosphore, ce qui représente environ 2,000 tonnes d'os.

L'importation des os en 1891 s'est élevé à 17,000 tonnes.

SCORIES. — Le succès qu'a obtenu, dans ces dernières années, l'emploi des scories de déphosphoration en agriculture a développé

la fabrication de l'acier au moyen des fontes phosphoreuses. On estime que la quantité de ces scories produites en France est, chaque année de 50,000 tonnes environ.

Ces scories titrent en général de 12 à 16 0/0 d'acide phosphorique. La quantité extraite représente de 20 à 25 0/0 de l'acier obtenu.

Ces scories ne sont pas toujours pulvérisées aussitôt après leur sortie de l'appareil Bessemer. On les laisse à l'air, où elles se délitent d'autant plus vite qu'elles sont moins siliceuses (Millot, *Bull. de la Soc. de chim.* 1888. t. 50, p. 129). Elles sont ensuite concassées, puis pulvérisées au moyen des broyeurs à houllets. Des toiles fines placées au-dessous de ces broyeurs, séparent les parties moulues, des grains d'acier qui résistent naturellement au broyage.

PHOSPHATES MINÉRAUX. — La consommation des os à l'état naturel, à l'état de poudres et de superphosphates d'os, est forcément limitée par la quantité de matière première que fournit l'abatage. La consommation des scories phosphatées l'est également en ce sens que celles-ci représentent les résidus d'une industrie dont l'importance est réglée par la demande de l'acier. Ce sont les phosphates minéraux, que les gisements nous offrent, pour le moment du moins, à discrétion, qui sont chargés de parfaire le complément de l'acide phosphorique, réclamé chaque année par notre agriculture,

STATISTIQUE DES PHOSPHATES MINÉRAUX. — La quantité de phosphates extraits des carrières françaises s'est élevée l'année dernière à un chiffre qui représente approximativement 500,000 tonnes. Cette production, d'après les renseignements que j'ai recueillis de plusieurs côtés, peut être détaillée comme il suit.

	Tonnes.
Phosphorites concrétionnées (Lot).....	5,000
Phosphorites en nodules. {	
Ardennes, Meuse.....	65,000
Pas-de-Calais (Boulonnais).....	20,000
Yonne, Cher, etc.....	20,000
Somme (groupe de Beauval).....	260,000
Sables phosphatés..... {	
Somme (Auxi-le-Château, etc.)...	35,000
Nord (Cambésis).....	10,000
Aisne.....	45,000
Craies phosphatées (Oise).....	40,000
	500,000

Cette quantité de phosphates n'est malheureusement pas restée toute entière sur notre sol. Nos gisements ne sont pas inépuisables

et il est toujours à regretter de voir sortir de France, une matière qui représente pour nos terres un capital de réserve et un fonds de roulement. Nous avons exporté en 1891 112,000 tonnes de phosphate de chaux, à l'état naturel ou à l'état de superphosphates.

Par contre nous en avons importé soit à l'état naturel, soit à l'état de superphosphate 71,000 tonnes. La loi de douane du 11 janvier 1895, préoccupée de protéger l'agriculture a exempté de droits ces produits.

Nous avons dit tout à l'heure que nos gisements n'étaient pas inépuisables. La situation actuelle de certains d'entre eux ne laisse aucun doute à cet égard.

Les phosphorites concrétionnées du Lot, qui produisaient vers 1875, 20,000 tonnes sont aujourd'hui presque épuisées.

Les phosphorites en nodules des Ardennes (Grandpré, Imécourt, Sorcy, etc...) et de la Meuse (les Islettes, Récicourt, etc...) dont la production représente encore de 60 à 70.000 tonnes, ont eu à supporter la concurrence que les sables phosphatés de la Somme leur ont fait.

Il en est de même des nodules du Pas-de-Calais, dits du Boulonnais (Lottinghem, Longueville, Fiesmes), des nodules de l'Yonne, du Cher, etc.

Dans la Somme, se trouve le fameux gisement de sable phosphaté de Beauval, dont il ne reste plus guère que les poches formées par la craie sénorienne, dans lesquelles ce sable était venu autrefois s'accumuler. Cette craie est plus ou moins phosphatée; mais la quantité de phosphate de chaux qu'elle renferme est trop faible et trop irrégulière pour qu'elle soit, quant à présent du moins, sujette à une exploitation sérieuse. A côté de ce gisement de Beauval, et dans le Pas-de-Calais, à quelques kilomètres de la limite de la Somme, se découvre le gros gisement d'Orville, puis les gisements moins importants de Beauquène, Terraménie, Prichevilliers, Toutancourt, Hem-Monacu, etc... puis ceux d'Auxile-Château, Haravesne, Suire-aux-bois. Tous ces gisements de sable phosphaté, qui portent le nom de gisements de la Somme, fournissent à eux seuls plus de la moitié de la production.

Les gisements de Guîdy, dans le Cambrésis, sont épuisés, mais ceux du Cateau sont en pleine exploitation.

Depuis un an environ on exploite encore des sables phosphatés dans l'Aisne, à l'ouest de Saint-Quentin, à Harycourt, Bellicourt et Villeret, à l'est de Saint-Quentin, à Etaves, Méricourt et Frénoy-le-Grand.

Dans l'Oise, à Hardivilliers près de Breteuil, l'étage sénonien présente une couche profonde de 10 à 25 mètres de craie phosphatée, riche en moyenne à 35 0/0 de phosphate de chaux, et qui est l'objet d'une exploitation régulière et prospère.

Les phosphates et superphosphates que l'étranger nous importe, viennent principalement de Belgique (53,000 tonnes de phosphate en 1891), où se rencontrent d'énormes gisements de craie phosphatée. Il en vient également de la Floride, du Canada, etc., par l'Angleterre (12,000 tonnes en 1891), etc...

Tous ces produits, nodules de la Meuse et des Ardennes, sables phosphatés de la Somme, du Nord, de l'Aisne, craies phosphatées de l'Oise sont connus chimiquement, et nous ne croyons pas devoir revenir sur leur composition.

Leur exploitation est intéressante, mais nous craignons en la décrivant de dépasser les limites de cette revue. Qu'il nous suffise de rappeler qu'elle a lieu en général à ciel ouvert.

Les nodules après avoir été débarrassés des sables verts, dont ils sont accompagnés, sont moulus, séchés et blutés. Il en est de même des sables phosphatés et des craies phosphatées.

Les nodules moulus sont en général vendus directement à la culture; les sols granitiques de la Bretagne représentent pour ces phosphates le principal débouché.

Les craies phosphatées sont ou bien vendues en nature, ou bien enrichies par le lavage, et vendues aux agriculteurs ou aux superphosphatiers.

Quant aux sables, enrichis par le lavage lorsqu'ils sont pauvres, ou simplement broyés et séchés quand ils sont riches, ils sont réservés à la fabrication du superphosphate. Les sables phosphatés sont d'autant plus riches en argile, c'est-à-dire en alumine et en fer qu'ils renferment moins de phosphate de chaux. Or, l'alumine et le fer déterminent, comme on le sait, la rétrogradation, c'est-à-dire l'insolubilisation de l'acide phosphorique, contenu dans le superphosphate. Aussi voit-on le phosphatier, chaque fois que le sable tire moins de 60 0/0 de phosphate de chaux et plus de 10 0/0 d'alumine et de fer ou bien enrichir son produit, ou bien négliger momentanément de l'extraire.

Enrichissement des phosphates. — L'enrichissement des sables pauvres se fait peu. Partout où l'on trouve des sables riches, on néglige les produits inférieurs.

Cet enrichissement, d'ailleurs, quand il a lieu, s'exécute dans des conditions défectueuses, et l'on voit, par exemple, les phosphatiers de la Somme recourir à des procédés de lavage tant soit

peu rudimentaires. C'est qu'en effet, dans la Somme principalement, la propriété est très morcelée, et chaque exploitant ne possède qu'une quantité faible de sable argileux à enrichir. De plus, presque tous sont locataires du sol qu'ils exploitent ; ils sentent la fin de leur bail approcher, et, pour l'une ou l'autre raison, ils ne se soucient guère de monter des installations coûteuses, que leurs bénéfices seraient peut-être incapables de rembourser.

On se contente en général de délayer le sable argileux dans un malaxeur à bras, de tamiser le liquide boueux obtenu à travers un trommel pour en séparer les silex, et de le diriger ensuite dans une série de caniveaux soit en bois, soit en maçonnerie, où le phosphate, plus dense, se dépose le premier ; l'argile, contenant encore malheureusement une certaine quantité de phosphate de chaux, est entraînée vers de grands bassins, où elle se dépose à son tour. Ce procédé est très imparfait ; on compte, en effet, que pour obtenir une tonne à 60 0/0, il faut sacrifier trois tonnes à 35 0/0. On perd donc 40 à 45 0/0 du phosphate contenu dans le sable argileux, et c'est au prix de ce sacrifice que l'on peut faire, au moyen d'un produit qui n'est pas commercial, un produit possédant une valeur marchande.

Cependant on peut faire mieux. J'ai visité, en effet, à Doullens, une usine d'enrichissement munie d'appareils perfectionnés et ingénieux. M. Lasne, qui a créé cette usine, se propose d'y traiter les sables argileux pauvres que les exploitants de la Somme négligent. L'eau boueuse, renfermant le phosphate et l'argile, après avoir subi une première décantation dans un *Spitzkasten*, est dirigée dans une batterie de trois caisses cylindriques, hautes de 4 mètres environ, où elle circule de bas en haut. Le diamètre de ces caisses va en croissant, depuis la première jusqu'à la troisième, de façon que le liquide boueux soit obligé, en passant d'une caisse à l'autre, de ralentir sa marche. Il perd alors une partie de la force vive dont il était animé. Ce liquide met à traverser alors l'appareil un temps d'autant plus long, que le phosphate qu'il contient en exige davantage pour se déposer.

C'est également en profitant de la différence de densité du phosphate de chaux et du carbonate de chaux, que l'on parvient par une simple lévigation à enrichir la craie et à éliminer une partie du carbonate de chaux.

A Hardivillers-Breteuil, on enrichit de cette façon la craie qui titre en moyenne 35 0/0 de phosphate de chaux, jusqu'à ce qu'elle en titre 50 à 55 0/0. La craie, après avoir été broyée et délayée dans l'eau, au moyen d'appareils spéciaux, est placée dans le dé-

canteur, celui-ci est constitué par une caisse héli-cylindrique en tôle, longue de 2 mètres, profonde d'un mètre, portée sur deux tourillons ; elle peut basculer pour déverser le produit qu'elle contient dans l'un ou l'autre des caniveaux placés à droite et à gauche de l'appareil. Dans la caisse est disposé, soit un agitateur à bras, soit, mieux encore, un gros serpentín horizontal en cuivre, percé de trous, par lequel on peut projeter, à l'intérieur de la caisse, de l'eau dans toutes les directions. Le liquide boueux est introduit dans la caisse ; on l'abandonne quelque temps au repos, puis on décante en basculant l'appareil d'un côté. On remet les produits lourds en suspension dans l'eau, soit en faisant arriver de l'eau dans la caisse et en mettant l'agitateur en mouvement, soit en envoyant de l'eau par le serpentín percé de trous ; on décante encore les parties légères en inclinant la caisse du même côté, et l'on recommence la même opération six, sept et huit fois ; puis on remet une dernière fois le produit en suspension, et l'on sort le phosphate enrichi en basculant la caisse du côté opposé et en faisant tomber le produit qu'elle contient dans le caniveau destiné à le recevoir.

Dans la région de Ciply, où se trouvent, comme nous l'avons dit plus haut, des carrières de craie phosphatée, on procède à l'enrichissement au moyen d'appareils perfectionnés, dont j'ai donné la description détaillée dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement* (janvier 1893).

La craie, qui titre de 18 à 20 0/0 est enrichie, à deux degrés. Ou bien, on porte le titre à 40 0/0 en soumettant la craie délayée à un courant d'eau ascendant, qui entraîne une partie du carbonate de chaux, et laisse au fond de l'appareil, d'où il s'écoule peu à peu, le phosphate plus lourd (colonne Solvay) ; ou bien, on reprend cette craie enrichie à 40 0/0, on la fait passer et délayer dans l'eau, sur une série de plans inclinés percés de trous avec une vitesse telle que les parties légères soient entraînées et que le phosphate, débarrassé d'une partie de son calcaire, se dépose et traverse les trous de ces plans inclinés (appareils Bouchez).

Ces procédés de lévigation ne sont pas les seuls que l'on ait proposés pour enrichir la craie phosphatée, mais aucun d'eux n'est pratique, étant donné le bas prix auquel il faut vendre le phosphate.

On peut, par exemple (et ce procédé est appliqué, paraît-il, à Cuesmes, près de Ciply), soumettre la craie phosphatée, pulvérisée, à un violent courant d'air qui entraîne de préférence le carbonate de chaux. Mais cette manière de faire n'enrichit la craie que de 20 à 40 0/0.

On peut encore traiter la craie par une solution d'acide sulfureux, qui attaque le carbonate de chaux pour le transformer en sulfite de chaux, avant d'attaquer le phosphate de chaux pour le dissoudre. Le sulfite de chaux est presque insoluble dans l'eau, mais il est plus léger que le carbonate dont il provient, et la différence de densité entre le sulfite et le phosphate étant plus grande que celle qui existait entre le carbonate et le phosphate, il devient plus facile de séparer par lévigation les deux produits. C'est là le procédé de M. Ortlieb, qui a fonctionné à l'usine de M. Solvay à Ciply. Les appareils, dont le procédé nécessite l'emploi, sont encore en place, prêts à fonctionner, quand le prix du phosphate en permettra l'application.

Les autres procédés, dont il me reste à parler, reposent tous sur la calcination préalable de la craie et la transformation du carbonate de chaux en chaux caustique.

La craie, une fois cuite, peut être délayée dans l'eau et traitée encore par lévigation. La chaux étant plus légère que le carbonate de chaux primitif, se sépare aisément du phosphate de chaux.

M. Lhôte a proposé de traiter cette craie cuite par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout cette chaux à l'état de chlorure de calcium et respecte le phosphate de chaux.

M. Pellet a proposé de dissoudre la chaux au moyen du sucre contenu dans la mélasse. Le sucrate de chaux est soluble et le phosphate de chaux se sépare; puis on régénère le sucre, ou plutôt la mélasse, en carbonatant le sucrate de chaux.

M. Solvay a proposé enfin de dissoudre la chaux par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournit une solution d'ammoniaque et de chlorure de calcium. Le phosphate de chaux est recueilli; puis, pour récupérer l'ammoniaque on fait passer un courant d'acide carbonique, qui donne du carbonate de chaux insoluble, et du chlorhydrate d'ammoniaque qui rentre en travail.

Ces dernières réactions, extrêmement élégantes, ne peuvent être aisément appliquées, surtout aux craies de Ciply. Les craies de Ciply, en effet, qui contiennent 4 0/0 de silice, se cuisent fort mal, et, quand on est parvenu à les cuire, elles se délitent difficilement. Il se forme pendant la cuisson des silicates fusibles qui nuisent à la dissociation du carbonate de chaux, et qui forment, en outre, à la surface des fragments, un enduit impénétrable par l'eau.

On m'a affirmé que les craies de Breteuil se cuisent bien; cela est très possible; j'ai fait voir en effet, que ces craies ne renferment que 0,75 0/0 de silice. Mais on n'a pas essayé, à Breteuil,

d'appliquer les procédés d'enrichissement dont il vient d'être question.

Ce n'est pas seulement dans le but de les rendre propres à subir les procédés d'enrichissement, que l'on a proposé de soumettre les phosphates à la calcination. Certaines expériences avaient permis de croire que les phosphates calcinés (craie, sable ou nodule), étaient devenus plus perméables aux agents du sol, plus assimilables par conséquent. Ces expériences n'ont pas reçu confirmation et la fabrication des *thermophosphates* a été abandonnée.

Dessiccation des phosphates. — Les phosphates, quels qu'ils soient, aussi bien ceux que l'on vient d'extraire de la carrière que ceux qui ont été soumis à l'enrichissement au sein de l'eau, sont humides, renferment de 18 à 20 0/0 d'eau. Ils doivent, avant d'être expédiés, subir la dessiccation.

Aux anciens séchoirs, formés par une série de canaux recouverts de plaques de fonte juxtaposées et à la surface desquelles on étale le phosphate, est venu se substituer dans toutes les installations, tant soit peu perfectionnées un séchoir rotatif construit par M. Ruelle.

Ce séchoir comprend deux organes, un four où on brûle de la houille, et un cylindre rotatif où on dessèche le phosphate. Le four est construit de telle façon qu'il puisse envoyer dans le cylindre, en même temps que les gaz de la houille, un courant d'air chaud. Au-dessus du foyer, à cet effet, sont disposés des tuyaux en fonte, recourbés sous forme d'U renversé, à travers lesquels circule, d'une façon continue, de l'air, poussé par un ventilateur. Le cylindre mesure 12 mètres de long, et 2 mètres de diamètre; il est porté à droite et à gauche par un jeu de galets, et une grande roue dentée, entourant sa surface cylindrique en son milieu, et engrenant sur deux pignons, peut lui communiquer un mouvement lent de rotation de 8 tours à la minute. A l'intérieur de ce cylindre, et près de celui-ci, est établi un autre cylindre concentrique, qui tourne en même temps que lui. Sur la surface intérieure de chacun des cylindres, sont placés des rubans hélicoïdaux en tôle, qui auront pour office de diriger le phosphate dans le trajet qu'il va avoir à parcourir. Le phosphate humide, introduit à la pelle dans une trémie, tombe dans le cylindre intérieur, à l'extrémité opposée au foyer; il est peu à peu conduit par les hélices, d'un bout à l'autre du cylindre; il rencontre de petites fenêtres percées dans la paroi de ce cylindre, entre alors dans l'espace annulaire formé par les deux cylindres concentriques, puis, poussé par les hélices du cylindre extérieur, il chemine encore, dans une direction inverse

de celle qu'il suivait tout à l'heure, et s'échappe enfin de l'appareil par de petites trappes disposées à l'extrémité.

Les gaz chauds du foyer pénètrent dans l'appareil dessiccateur à 450°; ils en sortent à 100° entraînant la vapeur d'eau. En queue de l'appareil, on dispose une chambre à poussières pour retenir le phosphate que le courant d'air aurait chassé des cylindres.

Lorsque le phosphate est sec, il est passé à la bluterie; les parties insuffisamment broyées passent à la meule, et reviennent à la bluterie.

SUPERPHOSPHATES. — La fabrication des superphosphates prend chaque jour une importance de plus en plus grande. Grâce au bas prix de l'acide sulfurique, on a vu, dans ces dernières années des fabriques d'acide sulfurique s'installer de tous côtés dans le but unique de fabriquer des superphosphates. Les usines de la Compagnie de Saint-Gobain ont déployé une activité surprenante.

En 1878, la Compagnie produisait 20,000 tonnes de superphosphates; en 1889, elle accusait une production de 110,000 tonnes; en 1892, cette production a dépassé 200,000 tonnes. M. Soulie, dans un rapport récent, fait à la Société des Agriculteurs de France, estime que la quantité de superphosphates fabriqués en France représente 500,000 tonnes, ce qui exige environ 280,000 tonnes de phosphate et à peu près autant d'acide sulfurique.

Nous avons en 1891 exporté 36,000 tonnes de superphosphate et nous en avons importé 98,000 tonnes.

Les nodules ne sont pas, à cause de leur teneur en fer et en alumine, employés à la fabrication du superphosphate. Pendant un certain temps, les nodules jaunes de l'Auxois, ont été assez recherchés pour cette fabrication; mais depuis la découverte des gisements de Beauval, on les a abandonnés, pour les craies et les sables phosphatés, qui seuls aujourd'hui sont traités par l'acide sulfurique.

La craie, même pauvre en phosphate, est aujourd'hui assez appréciée des superphosphatiers et voici pourquoi: un des secrets de l'industrie moderne est de travailler vite, et souvent le manufacturier n'hésite pas à faire une dépense inutile, si cette dépense doit correspondre à une économie de temps et lui permettre de faire produire à ses appareils un travail plus considérable. Or, pour qu'un superphosphate fasse prise rapidement, puisse être manipulé, séché et expédié en quelques jours, il faut qu'il se forme une assez grande quantité de sulfate de chaux. Dans ces conditions, en outre, et par suite du dégagement d'acide carbonique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate de chaux, le produit se

boursoffle, lève, et la masse une fois solidifiée, peut être plus aisément désagrégée. Or, certains phosphates sont pauvres en carbonate de chaux et donnent un superphosphate qui peut être riche en acide phosphorique, mais qui se travaille mal, et l'on voit alors le fabricant ajouter à ces phosphates de la craie phosphatée pour former le sulfate de chaux dont il a besoin et produire un superphosphate poreux, qui fasse prise rapidement: Cette pratique est d'ailleurs d'accord avec les exigences du commerce des engrais qui refuse souvent d'acheter et d'employer les superphosphates à haut dosage, et oblige souvent le superphosphatier à abaisser le titre de ses produits en y ajoutant une matière inerte, du plâtre par exemple.

La fabrication du superphosphate s'est, dans ces dernières années, modifiée, non pas dans son principe, mais dans son mode opératoire. Les superphosphatiers, en effet, avaient autrefois une tendance générale à adopter des appareils continus, dans lesquels le phosphate et l'acide, arrivant en tête, cheminaient le long de l'appareil, mélangés par l'action d'agitateurs, et sortaient à l'extrémité à l'état de superphosphate. On a reconnu que l'arrivée du phosphate et de l'acide était sujette à des irrégularités, et que le superphosphate ne se présentait pas, d'un moment à l'autre du travail, avec une composition constante. On a donc abandonné ces malaxeurs continus et on a installé dans la plupart de nos usines des malaxeurs discontinus.

Le malaxeur est une caisse de fonte ayant la forme d'un cylindre, dont l'axe est tantôt horizontal, tantôt vertical. A l'intérieur de ce malaxeur, est disposé un agitateur puissant; le cylindre est muni à la partie inférieure d'un tampon de fermeture permettant l'évacuation du superphosphate encore liquide, dans les caves où il fait prise par le repos. 100 ou 200^k de phosphate sont versés dans le malaxeur; on y ajoute la quantité mesurée d'acide sulfurique à 50-52° B.; on met les agitateurs en mouvement, et en quelques minutes le superphosphate est fabriqué. Les opérations se succèdent avec une telle rapidité que l'on peut, à l'aide d'un malaxeur de ce genre, fabriquer à l'heure autant de superphosphate qu'avec un appareil continu.

Dans toutes les fabriques de superphosphate on s'est préoccupé de rendre les opérations moins insalubres. Les malaxeurs, ainsi que les caves où le superphosphate fait prise, sont aujourd'hui en communication avec un aspirateur. Sur le trajet des vapeurs, on dispose une colonne de bois, dans laquelle tombe une pluie d'eau, que les vapeurs sont obligées de traverser de bas en haut. Pour

répartir cette eau, et augmenter la surface d'absorption, on remplit cette colonne de coke; dans un certain nombre d'usines, on a abandonné cette manière de faire, à cause de l'inconvénient que présente le dépôt de silice gélatineuse, provenant de la décomposition du fluorure de silicium, et l'on remplace ces surfaces de coke, par une série de grillages en bois, sur lesquels l'eau vient ruisseler.

La dessiccation des superphosphates, qui se fait d'une façon générale aujourd'hui, peut encore être considérée comme un progrès accompli. Les superphosphatiers ont hésité longtemps à dessécher ces superphosphates, qui rétrogradent souvent à la chaleur. Les fours dont ils font usage et les procédés spéciaux dont ils disposent pour conduire la dessiccation, leur permettent de réduire au minimum cette rétrogradation. Ces fours sont ou bien des fours fixes à plaques de fonte, ou bien des étuves, ou bien des fours, au milieu desquels circulent d'une façon continue, des plaques de tôle montées sur une chaîne sans fin, et chargées de superphosphate, etc, (appareil Solvay).

Un des progrès qu'il serait intéressant de voir se réaliser en France serait la production des superphosphates riches. On a proposé déjà, dans ce but, d'attaquer les phosphates par l'acide phosphorique, provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur des phosphates de chaux. Le procédé n'a pas été appliqué en France, d'une façon suivie tout au moins. Mais il a été repris en Allemagne, à Biebrich-am-Rhein, par MM. Albert frères et C^{ie} et en Angleterre, à Ipswich, par MM. Parkart et Sons; M. Grandeau, qui a bien voulu me communiquer ce renseignement, a annoncé que l'on pouvait, en suivant ce procédé, obtenir des superphosphates à 45 0/0 d'acide phosphorique.

PHOSPHATE PRÉCIPITÉ. — En terminant cette revue, nous nous faisons un devoir de signaler les essais intéressants que M. Lasne a entrepris dans son usine de Doullens (Somme). M. Lasne reprend les eaux de décantation, provenant de l'enrichissement des sables phosphatés pauvres, et qui tiennent en suspension de l'argile mélangée d'une petite quantité de phosphate de chaux. Cette eau est mise en digestion avec de l'acide sulfurique étendu, de façon à attaquer le phosphate de chaux, sans atteindre l'argile. Le produit est passé au filtre-pressé, et les eaux phosphoriques additionnées de chaux fournissent un dépôt de phosphate précipité qui titre 35 0/0 d'acide phosphorique soluble au citrate d'ammoniaque.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Décomposition des aluminates alcalins, en présence de l'alumine; A. DITTE (C. R., 1893, t. 116, p. 183). — L'aluminate de potasse cristallisé éprouve, quand on le dissout dans l'eau, une décomposition partielle, et la liqueur se trouble avec séparation d'alumine qui se dépose et de potasse qui se dissout, jusqu'à ce que l'équilibre correspondant à la température de l'expérience soit atteint; la solution filtrée au bout de quelques instants est limpide, mais son équilibre est instable, et elle ne demeure pas en cet état; enfermée dans un vase clos, elle ne tarde pas à se troubler de nouveau, et l'on voit se former, contre les parois du vase, un enduit adhérent constitué par des petits cristaux transparents, accolés les uns aux autres, qui augmentent d'une manière continue, et finissent par revêtir d'une couche opaque la paroi interne du flacon; l'aluminate se décompose peu à peu et, tandis que la quantité totale de potasse, libre ou combinée, que la liqueur renferme, demeure constante, la proportion d'alumine dissoute va sans cesse en diminuant.

Cette décomposition de l'aluminate peut être observée d'ailleurs sans recourir à la préparation du sel pur; si, prenant une solution étendue d'un sel quelconque d'alumine, on lui ajoute de la potasse, celle-ci précipite d'abord de l'hydrate alumineux, le redissout ensuite et, si l'on cesse de verser de la potasse alors qu'il reste encore un peu d'alumine en suspension, on obtient une liqueur renfermant de l'aluminate alcalin; abandonnée en vase clos, cette dissolution ne tarde pas à donner, sur le fond et sur les parois du vase, un enduit translucide, dont l'épaisseur augmente avec la durée de l'expérience, et qui est formé par des cristaux de l'hydrate $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$, dont la composition est celle de la *gibbsite* naturelle.

Pour s'expliquer ces faits, on doit songer que l'alumine étant un acide très faible, l'aluminate alcalin est dissocié; la liqueur contient de l'aluminate non décomposé, de la potasse et de l'alumine libres. Cette dernière est simplement dissoute dans la potasse en liberté.

Si la quantité d'alcali est suffisante pour dissoudre toute l'alumine et se trouver en outre en excès, si faible qu'il soit, la liqueur est plus riche en potasse libre que ne le serait une solution provenant de la décomposition par l'eau d'aluminate pur, une fois l'équilibre atteint; par conséquent, la température restant invariable ainsi que la concentration de la liqueur, la décomposition de l'aluminate dissous ne saurait avoir lieu et, en effet, une telle dissolution peut être conservée des mois entiers, en vase clos, sans déposer d'alumine.

Il n'en est plus de même si la quantité de potasse est insuffisante et qu'une trace d'alumine reste en suspension. La composition du liquide correspond alors exactement à l'équilibre entre l'aluminate et l'eau à la température de l'expérience; si celle-ci s'élève, un peu d'aluminate se décompose en donnant de l'alumine cristallisée $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$, dont la présence suffit à empêcher tout équilibre de s'établir. En effet, l'alumine déjà libre, mais dissoute préalablement dans la potasse libre, y est plus soluble que l'hydrate cristallisé; au contact des cristaux, la liqueur se comporte comme une dissolution sursaturée de cet hydrate; une partie cristallise et ne joue plus un rôle appréciable dans l'équilibre chimique de la dissolution; une nouvelle dose d'aluminate se décompose pour régénérer la solution aluminique et ainsi de suite; finalement, le sel se détruisant peu à peu, la quantité de potasse libre que la liqueur renferme augmente graduellement à mesure que l'alumine disparaît; la réaction cesse quand la proportion de cet oxyde qui demeure dissoute dans la liqueur correspond précisément à la solubilité de l'hydrate cristallisé $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$ dans la solution étendue de potasse qui provient de la destruction de l'aluminate alcalin.

Cette explication est corroborée par l'expérience. Tout ce qui favorise le contact de l'alumine dissoute facilite la décomposition. Des cristaux d'alumine placés dans le fond d'une liqueur auront peu d'effet. On accélérera la décomposition en agitant le flacon, en faisant passer un courant d'air, en ajoutant de l'alumine en gelée qui maintient les cristaux en suspension.

L'aluminate de soude se décompose de la même façon au contact de l'alumine; on s'explique ainsi le procédé industriel de préparation de l'alumine qui consiste à agiter une solution d'aluminate de soude avec des cristaux d'hydrate d'alumine.

P. A.

Etude des fluorures de chrome; C. POULENC
(C. R., 1893, t. 116, p. 253). — En employant les méthodes dé-

crites dans un mémoire précédent (p. 177), l'auteur a obtenu les composés suivants :

Fluorure chromeux CrF^{12} . — Ce composé, qui n'avait pas encore été préparé, peut être obtenu :

1° *Par l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le chrome métal.* — L'attaque du chrome n'a lieu qu'au-dessus du rouge et s'effectue dans un tube de platine que traverse un courant continu de gaz fluorhydrique. On obtient après refroidissement une belle matière verte fondue, à texture cristalline, qui est le fluorure chromeux. Il ne se volatilise pas, même à 1300° ;

2° *Par l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure chromeux.* — La transformation se fait à la température ordinaire, et le fluorure ainsi obtenu conserve la même forme que le chlorure qui lui a donné naissance. Porté vers 1100° , le fluorure fond et revêt les mêmes caractères que ci-dessus.

Propriétés. — Le protofluorure de chrome est une masse fondue, verte et transparente, d'un éclat nacré. Sa cassure est très brillante et lamelleuse. Sa densité est de 4,11.

Il est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. L'acide chlorhydrique bouillant le dissout, alors que l'acide azotique ne l'attaque que faiblement. L'acide sulfurique, même à chaud, n'agit que lentement.

Il est réduit par l'hydrogène à partir du rouge sombre.

Calciné à l'air, il se transforme en sesquioxyde de chrome.

La vapeur d'eau passant sur le protofluorure de chrome porté au rouge donne du sesquioxyde de chrome et de l'acide fluorhydrique.

L'hydrogène sulfuré donne, dans les mêmes conditions, du sulfure de chrome noir et de l'acide fluorhydrique.

Le fluorure chromeux est décomposé au rouge par l'acide chlorhydrique.

L'azotate de potasse fondu l'attaque très facilement en le transformant en chromate neutre de potasse.

Les carbonates alcalins agissent différemment selon la température. Traité par les carbonates en fusion, le fluorure chromeux se décompose d'abord en oxyde de chrome et fluorure alcalin, puis en chromate neutre si l'on soumet le mélange à une température élevée.

Sesquifluorure Cr^2F^{16} . — Ce composé a été obtenu par les mêmes méthodes que le composé correspondant du fer :

Action de l'acide fluorhydrique gazeux :

1° Sur le fluorure chromique amorphe et anhydre ;

- 2° Sur le sesquichlorure de chrome anhydre;
- 3° Sur le sesquioxyde de chrome précipité;
- 4° Sur le fluorure chromique hydraté.

Action de HF1 sur Cr²Cl⁶. — La réaction n'a lieu qu'au rouge sombre et donne naissance à une masse verte de fluorure chromique non cristallisé. Mais si l'on élève la température vers 1200° et qu'on laisse refroidir le tube de platine dans le courant d'acide fluorhydrique gazeux, on observe le phénomène suivant : une partie du fluorure a été volatilisée sous forme d'aiguilles très fines, enchevêtrées les unes dans les autres et constituant une masse très légère, plus ou moins verdâtre, selon la grosseur des aiguilles. Quant au contenu de la nacelle de platine, il est composé d'une masse fondue, vert foncé, à la surface de laquelle on voit de longs prismes très bien définis et d'une masse très bien cristallisée, formée de petits prismes verts très réfringents.

Ces trois substances ont d'ailleurs la même composition et représentent le sesquifluorure de chrome anhydre sous ses différents états.

Propriétés. — Le fluorure chromique volatilisé est donc constitué par de fines aiguilles verdâtres. Sa densité est égale à 3.78.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique ne l'attaquent que faiblement, même à chaud. Calciné à l'air, le fluorure chromique se transforme intégralement en sesquioxyde de chrome, qui conserve la même forme cristalline.

L'hydrogène le réduit à partir du rouge sombre.

La vapeur d'eau le décompose au rouge en sesquioxyde de chrome et acide fluorhydrique.

Dans les mêmes conditions, il se fait avec l'hydrogène sulfuré du sulfure noir de chrome et de l'acide fluorhydrique et, avec l'acide chlorhydrique gazeux, du sesquichlorure de chrome avec élimination d'acide fluorhydrique.

Fondu avec le nitrate de potasse, le fluorure chromique se transforme en chromate de potasse.

Les carbonates alcalins donnent, suivant la température, de l'oxyde de chrome et un fluorure alcalin ou bien un chromate de potasse ou de soude lorsqu'on élève davantage la température.

FLUORURE DE CHROME HYDRATÉ Cr²Fl⁶.7H²O. — On obtient ce fluorure en poudre cristalline lorsqu'on verse une solution aqueuse de fluorure chromique dans l'alcool.

Dans le cas où la diffusion s'effectue très lentement, il se présente en petits prismes vert-clair, quelque fois maclés.

Le fluorure double de chrome et de potassium $\text{Cr}^2\text{F}^{16}.6\text{KF}$ peut être obtenu cristallisé par l'action du sesquichlorure de chrome sur le fluorhydrate de fluorure de potassium.

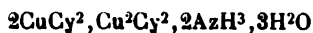
P. A.

Sur deux combinaisons du cyanure cuivreux avec les cyanures alcalins; E. FLEURENT (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 190). — On a vu (*Bull.* (3), t. 7, p. 639) que la réaction du cyanure de potassium sur le chlorure de cuivre ammoniacal avait donné deux sels analysés, et d'autres corps dont l'étude n'était pas terminée.

L'auteur propose pour le corps déjà décrit, le sel vert ayant pour formule



le nom de *cyanure ammoniaco-dicuivreux-diammoniacal* et pour le corps vert dont la formule est



le nom de *cyanure cuivreux-dicuivrrique-diammoniacal*.

Voici les caractères des deux composés signalés dans le précédent mémoire, mais non encore étudiés.

Paillettes micacées. — Cyanure diammoniaco-cuivreux-diammoniacal, dont la formule est



Insolubles dans l'eau froide, ces lamelles se décomposent par l'eau bouillante avec dégagement d'ammoniaque et dépôt de cyanure cuivreux. Elles sont solubles dans l'ammoniaque, et la solution obtenue se colore rapidement en bleu. Les acides en dégagent de l'acide cyanhydrique avec formation de cyanure cuivreux. Enfin, soumises à l'action de la chaleur, ces lamelles se décomposent en eau, ammoniaque, cyanure d'ammonium qui se sublime; il reste finalement du cyanure cuivreux mélangé de cuivre réduit.

Cristaux prismatiques. — Cyanure cuivreux dipotassique, dont la formule est



Ce sont des prismes orthorhombiques terminés par des pyramides tronquées. Ils sont insolubles dans l'eau froide: celle-ci les décompose partiellement; mais l'eau bouillante les résout en cyanure cuivreux et cyanure de potassium et produits de la décom-

position de ce cyanure. Ces cristaux sont, en outre, solubles dans l'ammoniaque avec coloration bleue et décomposés, comme le sel précédent, par les acides. Enfin la chaleur les dédouble en cyanure de potassium et cyanure cuivreux mélangé de cuivre réduit.

P. A.

Sur un platonitrite acide de potassium; M. VÈZES (C. R., 1893, t. 116, p. 99). — L'addition d'un acide à une solution suffisamment concentrée de platonitrite de potassium donne lieu, au bout d'un certain temps, à un dépôt cristallin. Cette matière se forme également avec les dérivés chlorés, bromés ou iodés du platonitrite, pourvu que ces dérivés renferment au moins deux atomes d'azote pour un atome de platine.

Pour préparer ce corps en quantité notable, on a traité une solution concentrée et chaude de platonitrite par une quantité équivalente d'acide sulfurique titré, de manière que le mélange correspondît à la formule $\text{Pt}(\text{AzO}_2)^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$. La liqueur verte obtenue, fortement concentrée sous l'action de la chaleur, a fourni un dégagement assez notable de vapeurs nitreuses, et s'est prise par refroidissement en une masse rouge foncé, formée de très fines aiguilles anisotropes, mélangées à quelques petits cristaux incolores de sulfate de potassium. Cette matière, essorée à la trompe et lavée à l'eau froide, a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

On obtient de la sorte un sel rouge, agissant sur la lumière polarisée. Desséché à froid par compression sur du papier à filtres, il contient de l'eau d'hydratation qu'il perd par efflorescence, lentement à froid dans l'air sec, rapidement à 100°. Sous l'action de la chaleur, il se décompose avec effervescence, en dégageant des vapeurs nitreuses et de la vapeur d'eau, et laissant un résidu métallique.

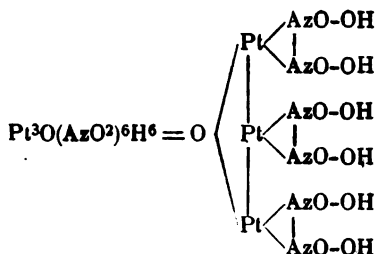
Ce résidu, repris par l'eau chaude, donne du platine et une liqueur qui réduit le permanganate de potassium et ne précipite pas par les sels de baryum; elle contient donc uniquement de l'azotite de potassium. Il en résulte que le sel rouge qui lui a donné naissance est un composé de platine, de potassium, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène.

L'analyse de ce sel conduit en effet à la formule

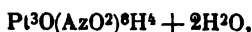


D'après cette formule, le sel rouge est le sel acide bipotassique

d'un acide hexabasique inconnu dont la formule serait



Il convient de le rapprocher de deux composés analogues décrits par Nilson : l'acide triplatooctonitrosylique



et le triplatooctonitrite



Par analogie, l'auteur propose pour le sel qu'il a obtenu le nom de *triplatohexanitrite acide de potassium*.

Pour vérifier la formule proposée, on a fait les essais suivants : on a calculé les quantités de potasse nécessaires pour obtenir la neutralité aux réactifs colorés. Avec le tournesol il a fallu une molécule de potasse pour une molécule de $\text{Pt}^3\text{O}(\text{AzO}^2)^6\text{K}^6\text{H}^6$; avec la phthaléine du phénol, il a fallu quatre molécules de potasse. La méthode chimique étant douteuse, on a eu recours aux méthodes physiques, qui ont confirmé la formule proposée, comme l'avait fait la phthaléine.

P. A.

Sur un nouveau procédé de soudure, pour l'aluminium et divers autres métaux ; J. NOVEL (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 256). — On peut employer les mélanges suivants :

Soudure n° 1.

Étain pur.

Soudure n° 2.

Étain pur.....	1000 ^{gr}	} Fond de 280 à 300°
Plomb.....	50	

Soudure n° 3.

Étain pur.....	1000 ^{gr}	} Fond de 280 à 320°
Zinc pur.....	50	

Ces trois soudures ne donnent aucune teinte à l'aluminium et le

laissent intact; elle peuvent donc servir pour la fabrication des bijoux et des articles de fantaisie, en aluminium pur.

On se sert d'un fer à souder ordinaire, ou de préférence d'un fer en nickel pur.

Soudure n° 4.

Étain pur.....	1000 ^{gr}	} Fond de 350 à 450°
Cuivre rouge	10 à 15	

Soudure n° 5.

Étain.....	1000 ^{gr}	} Fond de 350 à 450°
Nickel pur.....	10 à 15	

Ces deux soudures donnent une très légère teinte jaune à l'aluminium, mais ont cet avantage de fondre à une température plus élevée, sont plus dures et plus fortes; elles sont tout indiquées:

1° Pour les divers objets qu'on fait maintenant en fer battu, étamé ou émaillé, en fer-blanc, cuivre, zinc, laiton, nickel, etc., mais qui seraient remplacés avec avantage par d'autres en aluminium, vu que ce métal est inoxydable ;

2° Pour tous les travaux de bâtiment, pour lesquels on a employé jusqu'à ce jour le zinc, le fer-blanc et le plomb, qui s'oxydent très rapidement, tandis que l'aluminium aurait une durée presque illimitée.

Soudure n° 6.

Étain pur.....	900 ^{gr}	} Fond autour de 350 à 450°
Cuivre rouge.....	100	
Bismuth.....	2 à 3	

Cette dernière soudure a une teinte jaune-or et peut servir à souder le bronze d'aluminium; en mettant plus ou moins de cuivre à cette soudure, on peut augmenter ou diminuer la couleur jaune: on réglerà la quantité de bismuth de façon que la soudure fonde à une température qui permette de se servir du fer à souder de ferblantier.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 MAI 1893.

Présidence de M. COMBES.

Est présenté comme membre non résidant :

M. FOURNIER, professeur au lycée de Poitiers, présenté par MM. L. ROUX et A. COMBES.

M. TRILLAT dépose un pli cacheté.

On procède à l'adoption du procès-verbal.

M. BOUCHARDAT, à propos de la communication de M. Bertrand, dit qu'il avait communiqué à ce dernier les résultats qu'il avait obtenus en étudiant diverses essences, entre autres l'essence d'eucalyptus, dans laquelle il a trouvé, en collaboration avec M. Olivier, de l'aldéhyde butylique, de l'aldéhyde valérique, de l'aldéhyde hexylique, et les alcools éthylique et amylique.

M. Bertrand avait annoncé à la Société chimique la communication de M. Bouchardat, mais le procès-verbal n'en avait pas fait mention.

M. MAUMENÉ demande que l'on inscrive au procès-verbal la fin de sa dernière communication, que seule la théorie générale est susceptible de prévoir les réactions chimiques.

M. LE PRÉSIDENT annonce que la Société met à la disposition de ceux de ses membres qui voudraient y assister un certain nombre de cartes pour les communications de MM. Violle et Moissan sur la détermination de la température du four électrique et sur la synthèse du diamant, qui doivent avoir lieu aux Arts et Métiers le vendredi 19 mai, à 8 heures et demie du soir.

M. MOUREU a observé que l'acrylamide se polymérise à 150-155°.

Il a voulu voir si les différentes acrylamides substituées ne posséderaient pas la même propriété. La méthylacrylamide, l'éthylacrylamide distillent sans décomposition dans le vide. Les amides substituées aromatiques se décomposent sous l'influence de la chaleur à une température peu élevée; elles ne donnent pas des quinoléines par la distillation sèche, comme on aurait pu s'y attendre, étant donné que l'acroléine-aniline, corps de constitution très voisine, donne par ce moyen la quinoléine ordinaire.

M. FREUNDLER communique quelques résultats qu'il a obtenus dans l'étude des éthers tartriques du type du diacétyltartrate de méthyle, au sujet de l'influence des dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire de ces éthers.

Tandis que pour une concentration de 1 gramme de substance dans 20 centimètres cubes de dissolvant, l'acétone et l'alcool absolu ou dilué à 94 0/0 donnent des chiffres tout à fait comparables à ceux que fournit l'éther lui-même, le chloroforme, le benzène et le tétrachlorure de carbone font baisser et devenir gauche dans beaucoup de cas le pouvoir rotatoire. La différence entre les deux séries est d'environ 10°.

Il est probable qu'il se forme des combinaisons moléculaires qui doivent se dissocier à une certaine température; c'est ce que l'auteur se propose de vérifier.

La température fait croître d'une façon générale le pouvoir rotatoire des éthers tartriques. La concentration semble agir différemment suivant les cas. Pour l'acétone, la deviation est en raison inverse de la concentration. Pour le chloroforme, c'est le contraire, et cela s'explique assez bien si l'on admet l'existence de ces combinaisons moléculaires.

En résumé, l'auteur croit qu'une bonne partie des exceptions qu'on a trouvées à la loi de Guye provenaient de ce qu'on ne connaissait pas bien l'influence de ces divers facteurs sur le pouvoir rotatoire, influence qu'il faut étudier dans chaque cas particulier.

M. WYROBOFF pense que les corps qui ne contractent pas de combinaison avec le solvant ont le même pouvoir rotatoire dans tous les dissolvants et de plus que ce pouvoir rotatoire est indépendant de la température et de la concentration.

M. BÉCHAMP définit ce qu'il entend par corps amorphe; il fera une communication dans une prochaine séance sur le pouvoir rotatoire des corps amorphes.

M. C. CHABRIÉ, comme suite à une communication précédente

dans laquelle il a montré que des composés chimiques très voisins pouvaient avoir des toxicités différentes, s'est proposé de donner une formule générale du pouvoir toxique d'une substance déterminée.

Il a considéré successivement l'influence de :

- p , poids de substance introduite ;
- c , concentration de la solution injectée ;
- t , temps employé à faire l'injection ;
- P , poids de l'animal ;
- T , temps que l'animal met à mourir ;
- d , nature du dissolvant ;
- n , nature du poison ;
- τ , tem; ération de l'injection ;
- i , méthode d'injection employée ;
- N , nature de l'animal ;
- s , sexe de l'animal ;
- θ , température centrale de l'animal.

Il suppose, de plus, l'animal sain, d'âge moyen, et, si le poison introduit est une toxine, il le suppose non vacciné contre la maladie capable de produire cette toxine.

M. C. Chabrié montre l'influence capitale de la concentration en prouvant qu'une quantité de 0^{sr},50 d'acide tartrique en solution à 1/6 tue en une minute un lapin, tandis que 1^{sr},34 du même produit en solution à 1/30 peut ne pas tuer un autre lapin comparable au premier puisqu'il provenait de la même portée.

D'autres expériences sur la conicine et le sélénite de soude donnent les mêmes résultats.

En choisissant la concentration *pour chaque poison* de manière à ce que l'animal ne succombe pas avant 10 minutes, ou après 40 minutes environ, on voit que T est inversement proportionnel à p (sélénite de soude, acide tartrique), et si on suppose qu'il s'agisse de solutions aqueuses, injectées à la température du laboratoire (15°) directement dans les veines d'un lapin, la fonction qui exprime la toxicité se simplifie et devient :

$$x = \frac{P}{p \cdot 1000 T}.$$

c'est cette formule simple, bonne dans les conditions précises énoncées, que M. Chabrié propose pour déterminer les toxicités en général.

M. GENVRESSE expose, que, contrairement à l'opinion admise

jusqu'ici, si on traite le benzène par le bromure de propyle normal en présence du chlorure d'aluminium, on obtient à la fois le propylbenzène normal et l'isopropylbenzène et non pas seulement l'isopropylbenzène.

M. COMBES présente une note de M. FOURNIER, *sur le phénylallyl-carbinol*, et deux notes de M. FAVREL *sur le dosage volumétrique des alcalis dans les arsénites alcalins et sur le dosage volumétrique de l'acide pyrophosphorique et des pyrophosphates alcalins*.

M. FRIEDEL adresse une note sur la métaldéhyde; il considère que ce composé est un isomère stéréochimique de la paraldéhyde.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 64. — Sur la détermination du phosphore dans les fers et les aciers; par M. Adolphe CARNOT.

On sait que les aciers et les fers de bonne qualité ne peuvent renfermer qu'une très petite proportion de phosphore et que quelques dix-millièmes de cet élément suffisent à modifier beaucoup les propriétés du métal. Aussi attache-t-on la plus grande importance à une détermination exacte de la teneur en phosphore.

De nombreuses méthodes ont été proposées et donnent, dans les différents laboratoires, des résultats souvent peu concordants. La méthode que je vais exposer, fondée comme la plupart des autres méthodes récentes sur l'emploi du molybdate d'ammoniaque, fournit, avec moins de peine, des résultats plus réguliers et plus sûrs.

Elle en diffère : 1° par le mode de séparation (et de dosage), du silicium, qui se fait au moyen de l'acide sulfurique; 2° par le procédé de destruction des composés du carbone, où l'on se sert de l'acide chromique; 3° par la nature du composé final; ce composé n'est plus le pyrophosphate de magnésie, contenant 27,928 0/0 de phosphore, mais le phosphomolybdate d'ammoniaque desséché, qui, obtenu par une seconde précipitation, dans des conditions toujours identiques, présente une composition constante. Il ne renferme que 1,628 0/0 de phosphore, c'est-à-dire 17 fois moins que le pyrophosphate. De là une précision beaucoup plus grande dans le dosage.

On opère sur une prise d'essai de 5 grammes pour les fers, les aciers et les fontes pures (il suffirait de 1 gr. ou même 0^{gr},500 pour les fontes phosphoreuses).

Le métal est attaqué par 40 centimètres cubes d'acide nitrique pur dans une capsule de porcelaine assez grande qu'on recouvre aussitôt d'un entonnoir renversé, afin d'éviter les projections de gouttelettes liquides. Quand l'effervescence s'arrête, on chauffe doucement pour compléter l'attaque et on lave l'entonnoir avec un peu d'eau, qu'on reçoit dans la capsule. On y verse, tout en agitant le liquide avec une baguette de verre, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré (2 cc par gramme de métal). Il se produit un magma volumineux, qui se redissout par l'agitation et la chaleur. On évapore doucement, soit sur un petit brûleur à couronne, en remuant constamment pendant un quart d'heure, soit en laissant au bain de sable pendant un temps plus long; la masse devient bientôt pâteuse, puis se dessèche et se réduit en grumeaux faciles à écraser avec la baguette.

On porte à l'étuve, et on maintient à une température de 120° à 125° pendant deux heures, de manière à chasser entièrement l'acide azotique et à rendre la silice bien insoluble dans toute la masse. On redissout ensuite par 50 centimètres cubes environ d'eau bouillante et on lave avec une égale quantité d'eau sur un filtre, en recevant le liquide dans une fiole d'un litre.

La silice reste sur le filtre; elle est habituellement colorée en noir ou en gris par le graphite et peut être mêlée de peroxyde de manganèse. On dissout ce dernier au-dessus d'une autre fiole par un peu d'acide chlorhydrique concentré et on lave à l'eau chaude. On calcine pour brûler le graphite et l'on pèse la silice qui est devenue blanche. Ce poids, multiplié par le coefficient 0,4667, fournit un dosage exact du *silicium*, comme dans la méthode de Drown et Shimer.

Le liquide filtré contient des composés organiques provenant de la transformation du carbure de fer sous l'action des acides et qui pourraient gêner la précipitation de l'acide phosphorique. Pour brûler la matière organique, on ajoute environ 1 gramme d'acide chromique et l'on chauffe pendant une demi-heure à la température d'ébullition. Cette opération a, de plus, l'avantage de ramener sûrement à l'état d'acide orthophosphorique le peu d'acide pyrophosphorique qui aurait pu se former pendant l'évaporation à sec.

On ajoute à la liqueur 4 grammes de sulfate d'ammoniaque, puis on y verse 50 centimètres cubes de la solution molybdique à 5 0/0, préparée comme de coutume, et on maintient à 100° pen-

dant une heure au moins, temps nécessaire pour que la précipitation soit bien complète. On laisse reposer et refroidir, puis on décante le liquide sur un filtre et on lave le dépôt dans la fiole avec de l'eau tiède additionnée d'un vingtième de son volume de la solution molybdique, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne se colore plus que très faiblement en rose par le sulfocyanure d'ammonium, c'est-à-dire ne contienne plus que des traces négligeables de fer. En même temps, on s'assure que la solution, portée de nouveau à 100° pendant une heure ne fournit pas de nouveau dépôt de phosphomolybdate (1).

On dissout alors le précipité dans la fiole par 30 centimètres cubes d'ammoniaque, étendue de son volume d'eau chaude et, plaçant sur un petit matras de 150 centimètres cubes l'entonnoir avec le filtre, sur lequel on avait décanté la liqueur acide, on y fait passer la solution ammoniacale. On lave la fiole et le filtre avec 50 centimètres cubes d'eau bouillante, un peu ammoniacale, en s'aidant de la trompe.

Le filtre a pu retenir de petites quantités d'hydrate et de phosphate ferrique, on les redissout par quelques gouttes d'acide nitrique étendu et chaud, que l'on ajoutera plus tard à la liqueur acide.

La solution ammoniacale, filtrée et refroidie, est peu à peu neutralisée par l'acide azotique, sans que la température s'élève au-dessus de 40°; lorsqu'il commence à se former un précipité jaune que l'agitation ne redissout pas, on ajoute, en surplus, 3 centimètres cubes d'acide nitrique pur et la petite quantité d'acide dilué, qui a servi à laver le filtre.

On abandonne deux heures à la température de 40° environ pour la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque. Le liquide est alors décanté sur un filtre taré et remplacé par de l'eau acidulée par 1 0/0 d'acide azotique. On chauffe quelque temps à 40° le liquide filtré, additionné d'un peu de solution molybdique, pour s'assurer qu'il ne se fait pas de dépôt.

Dans le cas où le liquide contiendrait de l'acide arsénique, il se colorerait en jaune, mais il n'y aurait un précipité d'arséniomolybdate qu'au-dessus de 60°.

Après deux ou trois lavages, on fait passer le précipité sur le

(1) Il se produit souvent, en faible quantité, un dépôt d'acide molybdique, d'aspect très cristallin, qui se dissout lentement dans l'ammoniaque étendue et froide et n'est pas précipité de nouveau, lorsqu'on acidifie la liqueur par l'acide nitrique à la température de 40°.

filtre, on le lave à la trompe avec un peu d'eau distillée, on le sèche à l'étuve à 100° et on le pèse dans un petit flacon spécial à large ouverture, où le filtre, bien que devenu un peu cassant, puisse entrer sans se briser.

Par cette seconde précipitation de phosphomolybdate d'ammoniaque, dans des conditions de température et d'acidité bien définies, on obtient un produit de composition constante, exempt de fer et sans excès d'acide molybdique, ce qu'on ne pourrait avoir régulièrement par la première précipitation, faite à température plus élevée, en présence d'un assez grand excès de liqueur molybdique et d'une grande quantité de sels de fer.

Le poids du phosphore contenu s'obtient en multipliant le poids du précipité desséché par le coefficient 0,01628.

Comme on a attribué au phosphomolybdate d'ammoniaque plusieurs compositions différentes, il m'a paru nécessaire d'en faire l'objet d'un examen spécial.

L'analyse a été faite en dissolvant par l'ammoniaque et précipitant successivement l'acide phosphorique par la mixture magnésienne et le molybdène par l'hydrogène sulfuré et l'acide chlorhydrique, puis pesant $P^2O^5 \cdot 2MgO$ et MoS^2 après calcination modérée dans l'hydrogène; l'ammoniaque a été dosée volumétriquement après distillation avec une lessive de potasse; l'eau a été conclue par différence.

Les résultats conduisent presque exactement à la formule.



	Trouvé.	Calculé.
Acide molybdique	90.720	90.756
Acide phosphorique	3.688	3.729 ($P^2 = 1.628$)
Ammoniaque.....	4.160	4.097
Eau	1.432	1.418
	100.000	100.000

On avait précédemment attribué au phosphomolybdate d'ammoniaque les formules de compositions suivantes :

H. Debray (1868)....	$P^2O^5 \cdot 20MoO^3 \cdot 3(AzH^4)^2O + 3H^2O$	($P^2 = 1.918$)
Rammelsberg (1877).	$P^2O^5 \cdot 22MoO^3 \cdot 3(AzH^4)^2O + 12H^2O$	($P^2 = 1.684$)
Finkener (1878).....	$P^2O^5 \cdot 24MoO^3 \cdot 8(AzH^4)^2O + H^2O$	($P^2 = 1.656$)
W. Gibbs.....	$P^2O^5 \cdot 24MoO^3 \cdot 5(AzH^4)^2O + 16H^2O$	($P^2 = 1.597$)

N° 62. — Sur la détermination du phosphore dans les terres végétales; par M. Adolphe CARNOT.

La recherche du phosphore dans les terres végétales peut être

simplifiée par des moyens analogues à ceux que j'ai précédemment indiqués pour la recherche du phosphore dans les aciers (1); cependant la grande dissemblance des matières entraîne naturellement des différences correspondantes dans les opérations.

En premier lieu, le mode de destruction des composés carbonés par l'acide azotique concentré et l'acide chromique, qui convenait très bien aux aciers, ne suffit plus pour les terres végétales, du moins celles où l'humus se trouve en quantité importante; un grillage préalable est alors nécessaire pour faire disparaître la majeure partie des matières organiques.

En second lieu, l'emploi de l'acide sulfurique pourrait occasionner de grandes difficultés avec les terres, à cause de la formation d'une quantité plus ou moins grande de sulfate de chaux peu soluble. Mais j'ai reconnu que l'on pouvait ici se dispenser d'isoler la silice, à la condition d'employer plus tard, comme dans le cas des aciers, la méthode de double précipitation du phosphomolybdate (méthode qui se recommande déjà pour d'autres motifs, notamment parce qu'elle permet d'obtenir un précipité final de composition bien définie). Je me suis assuré, en effet, que le dosage de l'acide phosphorique n'est pas altéré de plus d'un demi-centième lorsqu'on a introduit du silicate de soude dans la liqueur nitrique avant l'addition du nitromolybdate.

Dès lors, la recherche de l'acide phosphorique dans les terres végétales peut se faire de la façon suivante :

On prend 10 grammes de la terre tamisée et séchée à 100°; si elle contient beaucoup de matières organiques, on les détruit le mieux possible par un grillage à température très modérée, qui serait inutile pour des terres pauvres en humus ou pour des échantillons de sous-sol.

On verse alors dans la capsule d'abord un peu d'eau pour imbibber la terre, puis de l'acide azotique par petites quantités, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. Quand elle est terminée, on ajoute encore 10 centimètres cubes du même acide, et on laisse pendant deux heures au bain-marie ou au bain de sable, vers 100°, en remuant de temps en temps avec la spatule de platine ou la baguette de verre et remettant, au besoin, un peu d'acide pour empêcher la matière de se dessécher.

On reprend par l'eau chaude, on filtre et on lave le résidu insoluble. Le liquide est ensuite concentré et, lorsque son volume est

(1) *Comptes rendus*, 16 janvier 1893.

réduit à une cinquantaine de centimètres cubes, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique concentré et $1/2$ gramme environ d'acide chromique en cristaux ; puis, plaçant un petit entonnoir sur la fiole pour y faire retomber les vapeurs condensées, on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, afin de rendre complète la destruction de la matière organique, commencée par le grillage.

On ajoute à la liqueur 5 grammes d'azotate d'ammoniaque destinés à hâter la précipitation de l'acide phosphorique, et ensuite 50 centimètres cubes de la solution nitrique de molybdate d'ammoniaque (1). On chauffe vers 100° pendant une heure sur le bain-marie ou sur le bain de sable. La précipitation se fait en ce temps d'une manière complète, grâce aux proportions élevées de solution molybdique et de nitrate d'ammoniaque.

Après avoir laissé déposer, on décante le liquide clair, on remet dans la fiole un peu d'eau acidifiée par $1/20$ de son volume de la solution molybdique, on agite, on laisse déposer et on décante encore deux fois, en faisant passer le liquide sur un petit filtre plat qui retient les parcelles de précipité entraînées dans le lavage.

Le précipité est alors traité dans la fiole et sur le filtre par 30 centimètres cubes d'ammoniaque additionnée d'un égal volume d'eau chaude. Le lavage est achevé avec 50 centimètres cubes d'eau chaude, rendue légèrement ammoniacale, et tout le liquide est reçu dans un petit matras où on le laisse refroidir.

On y verse doucement de l'acide azotique étendu jusqu'à neutralisation de la liqueur ammoniacale, en ayant soin d'aller lentement et de refroidir au besoin le matras pour éviter que la température s'élève au-dessus de 40° . Lorsque le précipité jaune de phosphomolybdate cesse de se redissoudre par agitation du liquide, c'est-à-dire lorsque la liqueur ammoniacale a été neutralisée, on ajoute encore 3 centimètres cubes d'acide nitrique pur, mêlés de 4 à 5 centimètres cubes d'eau et autant de solution molybdique. On laisse en repos pendant deux heures à la température de 40° , puis on fait passer le liquide et le précipité sur un filtre taré ; on achève le lavage avec un peu d'eau tenant $1/100$ d'acide azotique,

(1) La solution molybdique se prépare en dissolvant dans l'eau 150 grammes de molybdate d'ammoniaque cristallisé, étendant à 1 litre, puis versant dans 1 litre d'acide nitrique à 1,20 de densité, laissant trois ou quatre jours à 1 température de 60° et séparant le dépôt par décantation, pour ne se servir que de la liqueur claire.

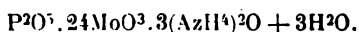
puis avec un peu d'eau pure, en s'aidant de la trompe ; on sèche à l'étuve à 100° et on pèse aussitôt (1).

Le poids trouvé, multiplié par le coefficient 0,0373, donne la proportion d'acide phosphorique contenue dans les 10 grammes de terre soumis à l'analyse.

Ce procédé de dosage de l'acide phosphorique offre les mêmes garanties d'exactitude que celui recommandé par le *Comité consultatif des stations agronomiques et des laboratoires agricoles*, au nom duquel a été publié, en 1891, un important rapport de-tiné à l'unification des « méthodes d'analyse des terres ».

La variante que je propose a l'avantage d'abréger de moitié la durée de l'opération, tout en fournissant les mêmes résultats, ainsi que j'ai pu le constater par l'analyse, faite comparativement par les deux procédés, de différents échantillons de terres, les unes granitiques, les autres argilo-calcaires.

Le coefficient que j'ai donné plus haut, pour passer du poids du phosphomolybdate à celui de l'acide phosphorique, diffère de celui qui figure dans le rapport du Comité (0 043) ; mais le Comité lui-même en a reconnu l'inexactitude. Le nombre 0,0373 (ou, pour simplifier 0,037) est celui qui résulte de l'analyse directe et de la formule de composition du phosphomolybdate



N° 63. — Dosage des acides sulfocyanique, cyanhydrique et chlorhydrique ; par M. P.-L. JUMEAU.

Le peu de renseignements qu'on possède sur le dosage des sulfocyanates et des cyanures en présence des chlorures nous a engagé à étudier cette question ; nous avons pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'indiquer ici les résultats de nos recherches qui ont porté sur les divers cas qui peuvent se présenter.

Dosage de l'acide sulfocyanique en présence de chlorures et de cyanures. — On ne peut songer à doser l'acide sulfocyanique directement par le nitrate d'argent en présence des cyanures et des chlorures, les acides CHAzS , HCl et HCy étant également précipités par ce réactif et leurs précipités se comportant de la même façon avec les réactifs : solubilité totale dans l'ammoniaque, insolubilité complète dans AzO^3H étendu.

(1) Il n'est guère possible d'éviter qu'il se produise une légère coloration bleue dans les parties du précipité qui touchent au papier ; mais le poids n'est pas sensiblement affecté par ce commencement de réduction du phosphomolybdate, si l'on ne prolonge pas trop longtemps l'action de la chaleur.

On a proposé de le doser en oxydant un poids connu de la matière en dissolution par le permanganate de potasse, précipitant par le chlorure de baryum l'acide sulfurique produit et pesant le sulfate de baryte : du poids trouvé on déduit la proportion de l'acide sulfocyanique ou du sulfocyanate correspondant : 100 parties $\text{SO}^4\text{Ba} = 50,643 \text{ CAzSH}$.

Lorsque la solution renferme à côté des sulfocyanates Ag, des sulfates, il est nécessaire de doser d'abord l'acide sulfurique préexistant en précipitant directement un volume connu de la liqueur par BaCl^2 ; on fait une seconde précipitation après oxydation d'un volume égal de la dissolution et l'excès de SO^4Ba trouvé dans ce second essai permet de calculer l'acide sulfocyanique.

Nous avons pensé qu'on pourrait arriver directement au même résultat par l'emploi des liqueurs titrées ; nous avons indiqué déjà le procédé que nous suivons (V. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. 27, p. 193), nous le résumons simplement ici. On prépare une liqueur renfermant environ 10 grammes AzH^4CAzS par litre et on en détermine rigoureusement le titre par le nitrate d'argent, volumétriquement en milieu acide (AzO^3H) en présence d'un sel ferrique, ou par pesée du sulfocyanate d'argent : 100 parties CAzSAg correspondent à 45,783 de sulfocyanate d'ammoniaque ou à 35,542 d'acide sulfocyanique.

On dissout d'autre part environ 8 grammes de permanganate de potasse dans un litre d'eau. On prélève 5 centimètres cubes de la liqueur titrée de sulfocyanate d'ammoniaque, on étend d'eau pour faire à peu près 100 centimètres cubes, on ajoute 10 centimètres cubes SO^4H^2 pur puis, goutte à goutte, la liqueur de permanganate contenue dans une burette : le permanganate se décolore immédiatement ; il se forme de l'acide cyanhydrique qui se dégage en partie en même temps que le soufre de sulfocyanate est transformé en acide sulfurique. Dès qu'une goutte de permanganate est en excès le mélange prend une teinte rose bien franche qui persiste très longtemps. On note le nombre de centimètres cubes ajoutés, il est facile de calculer alors à combien 1 centimètre cube de permanganate correspond de sulfocyanate ou d'acide sulfocyanique.

Une fois le titre établi la liqueur $\text{H}^2\text{Mn}^2\text{O}^8$ peut servir à un grand nombre de dosages ; il suffit de dissoudre 1 gramme ou davantage de la matière à essayer selon sa richesse présumée en CAzSH , on amène le volume de la dissolution à 100 centimètres cubes ; on ajoute 10 centimètres cubes SO^4H^2 puis, goutte à goutte, le permanganate jusqu'à coloration rose persistante : une simple proportion donne la teneur en sulfocyanate du produit essayé.

Acides sulfocyanique et sulfurique. — En remplaçant les 10 centimètres cubes SO^4H^2 par HCl (1), on peut, le dosage terminé vérifier par la pesée le chiffre trouvé, il suffit de chasser par la chaleur la plus grande partie de l'acide, on étend d'eau et on précipite l'acide sulfurique produit à l'état de sulfate de baryte. Les résultats doivent concorder parfaitement, s'il n'en était pas ainsi on s'assurerait que le produit essayé renferme des sulfates en même temps que des sulfocyanates : dans ce cas l'excès de SO^4Ba trouvé permettra d'en évaluer la proportion.

Acides cyanhydrique ou chlorhydrique et acide sulfocyanique. — Lorsqu'il s'agit de déterminer en même temps les acides CAzSH et HCy en l'absence de chlorures ou CAzSH et HCl en l'absence de cyanures, on fait un premier dosage des deux acides en les précipitant ensemble par Ag AzO^3 et on note le poids du précipité. On dose d'autre part CAzSH comme il vient d'être dit, sur une autre partie de la dissolution, et on transforme le résultat en sulfocyanate d'argent : 100 parties $\text{CAzSH} = 281,35 \text{ AgCyS}$ le chiffre trouvé retranché du premier résultat donne le poids du cyanure ou celui du chlorure d'argent, selon le cas, et par suite la proportion de HCl ou de HCy .

On peut aussi ne faire qu'un prélèvement sur la dissolution à analyser, on précipite ensemble les deux acides par AgAzO^3 , on pèse le précipité, on le redissout ensuite dans l'ammoniaque, à chaud, on étend d'eau pour éviter la formation des sels d'argent-ammonium et on précipite l'argent par un excès de HCl . On filtre pour séparer AgCl , on lave et dans les eaux réunies on dose CAzSH à l'aide de la liqueur de permanganate, comme il est dit plus haut (mais sans addition de SO^4H^2).

On obtient ainsi rapidement et avec une exactitude absolue le poids du sulfocyanate d'argent; on a l'autre acide par différence. Le titrage de CAzSH terminé on peut précipiter l'acide sulfurique produit et vérifier ainsi par la pesée le chiffre trouvé.

Acides sulfocyanique, cyanhydrique et chlorhydrique. — A. S'il s'agit de doser les trois acides dans un mélange, on commence par les séparer des autres acides et des bases qui les accompagnent en les précipitant tous trois par AgAzO^3 , en liqueur acide (AzO^3H), on pèse le mélange $\text{AgCyS} + \text{AgCy} + \text{AgCl}$.

CAzSH . — On redissout le précipité dans l'ammoniaque et on dose l'acide sulfocyanique comme nous venons de l'indiquer, volumétriquement d'abord en milieu acide par HCl puis par pesée de

(1) La réaction et le résultat sont les mêmes.

SO^4Ba . 100 parties de sulfate de baryte correspondent à 71,244 de sulfocyanate d'argent : par différence en $\text{AgCl} + \text{AgCy}$.

AgCy . — Une recherche préliminaire ayant indiqué la présence d'une quantité plus ou moins grande de cyanures (1), on précipite un volume assez considérable, de la dissolution de la matière à essayer par AgAzO^3 , pour que le précipité $\text{AgCAzS} + \text{AgCy} + \text{AgCl}$ renferme une quantité notable de AgCy .

On prend de ce précipité 1 gramme ou plus, et on y dose l'azote.

Contrairement à l'opinion de certains auteurs les cyanures donnent la totalité de leur azote par la méthode Kjeldahl, modifiée il est vrai, en opérant ainsi : le précipité pesé est placé dans une capsule en platine de 10 centimètres de largeur sur 5 de hauteur, on le recouvre d'acide sulfurique de Nordhausen : 15 centimètres cubes, on ajoute 0,750 Hg, on place sur la capsule un entonnoir s'adaptant intérieurement à ses parois puis on chauffe à un degré voisin du point d'ébullition de l'acide. La dissolution se fait rapidement, on maintient encore un peu la chaleur, on lave l'entonnoir extérieurement puis intérieurement après refroidissement et on transvase dans un ballon de 1 litre; on lave la capsule avec soin et on amène le volume total à 300 centimètres cubes environ.

Le ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous destinés à recevoir : l'un un tube à entonnoir plongeant au fond du ballon, l'autre l'extrémité d'un serpentín ascendant ou plus simplement un tube portant à peu de distance deux boules soufflées, puis recourbé deux fois à angle droit. L'extrémité libre est plongée dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu et titré.

On verse maintenant par le tube à entonnoir 85 centimètres cubes de lessive de soude à 36°B . puis 5 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfure de sodium et le tube est mis en communication avec un appareil à hydrogène.

On opérant ainsi on évite toute perte d'ammoniaque lors de la saturation de l'acide par la soude; il ne reste plus qu'à distiller pour chasser l'ammoniaque dans l'acide titré (en laissant passer le courant de gaz H qui régularise l'ébullition et balaye l'appareil) et à titrer le liquide distillé.

Du chiffre trouvé il convient de retrancher l'ammoniaque appor-

(1) Si l'on recherche les cyanures par la formation du bleu de Prusse, il est bon d'observer qu'en présence de sulfocyanates la précipitation est incomplète; de petites quantités ne seraient donc pas décelées dans ce cas, par ce procédé.

tée par les réactifs ; à cet effet on fait une seconde distillation sur des volumes égaux des réactifs employés : acide de Nordhausen 15 centimètres cubes, eau 300 centimètres cubes qu'on sature comme plus haut par 85 centimètres cubes lessive de soude et 5 centimètres cubes de sulfure de sodium. Cette correction ne doit jamais être négligée.

La correction faite, le chiffre restant représente l'azote du cyanure et l'azote du sulfocyanate d'argent, le poids de ce dernier étant déjà connu, on calcule sa teneur en azote : 100 parties $\text{AgCAzS} = 8,4337 \text{ Az}$. En retranchant de l'azote dosé l'azote du sulfocyanate le reste représente l'azote du cyanure d'argent, en le multipliant par 10.4477 on aura la proportion de ce dernier.

AgCl . — En retranchant du poids du précipité analysé $\text{AgCy} + \text{AgCAzS}$ dosés précédemment, la différence donne AgCl .

B. — Si l'on voulait doser directement Cl au lieu de l'obtenir par différence on commencerait par doser, dans la dissolution de la matière, CAzSH comme il est dit plus haut en milieu acide par SO^4H^2 , on chasserait ensuite l'acide cyanhydrique produit par la réaction et l'acide cyanhydrique des cyanures par l'ébullition en présence de Zn préférablement et dans le résidu on précipiterait Cl par AgAzO^3 . On voit qu'on peut arriver aussi par ce procédé à doser les trois acides : il suffira de précipiter une autre partie de la dissolution à essayer par AgAzO^3 , en retranchant du poids total les acides CAzSH et HCl calculés en sels d'argent la différence donnera AgCy .

Enfin on peut combiner les deux méthodes, chacun des acides cherchés se trouve ainsi dosé plusieurs fois ce qui permet de contrôler les chiffres trouvés, et chacun d'eux l'est directement.

Les chiffres suivants permettront d'apprécier l'exactitude des procédés indiqués, ils ont été obtenus sur un mélange renfermant :

AgCyS	0,444
AgCy	0,444
AgCl	0,112
	1,000

on a trouvé, méthode A :

		Différence.
AgCyS	0,44602 ^{gr}	+0,00202 ^{gr}
AgCy	0,44567	+0,00167
AgCl	0,10831	-0,00369
	1,00000	

et par l'autre, méthode B :

	(Moyenne A B).	
AgCyS.....	0,4433 ^{gr}	0,415 ^{gr}
AgCy.....	0,4448	0,415
AgCl.....	0,1119	0,110
	1,0000	1,000

N° 64. — Sur le chlore liquide; par M. FRIBOURG.

L'importante industrie de l'acide carbonique liquéfié est déjà connue de tous les chimistes. L'industrie de la brasserie, les laboratoires emploient ce corps depuis plusieurs années, Il en est de même de l'ammoniaque liquéfiée et de l'acide sulfureux, je viens vous dire quelques mots du chlore liquéfié. L'industrie du chlore liquéfié est encore à ses débuts, l'importance d'un pareil produit ne vous échappera pas, car on peut ainsi transporter sans trop de frais un agent industriel très puissant et indispensable à l'industrie du blanchiment et à tant d'autres industries.

Le chlore liquéfié, occupant un petit volume pourra remplacer le chlorure de chaux, l'eau de javelle et tant d'autres produits qui ont été substitués au chlore pur, si difficile à transporter à l'état de gaz ou de dissolution.

Le chlore, découvert par Scheele, était connu à l'état liquide dans les laboratoires. Le tube de Faraday qui contient l'hydrate de chlore permettait, en chauffant légèrement une des branches et en refroidissant l'autre d'obtenir et de montrer dans les cours quelques centimètres cubes de chlore liquide.

Actuellement, le chlore est liquéfié au moyen de pompes, mais le piston au lieu d'être en métal est formé par de l'acide sulfurique, le corps de pompe est un tube en U, en fonte et garni de plomb, une des branches du tube contient du pétrole, l'autre branche de l'acide sulfurique. Le chlore arrive par une soupape à la surface de l'acide. Dans la période d'aspiration, le pétrole s'élève dans la branche du tube en U, tandis que l'acide s'abaisse dans l'autre, le chlore peut pénétrer dans l'espace libre. Dans la période de refoulement, la soupape d'arrivée du chlore se ferme, le chlore comprimé, maintenu gazeux par un manchon d'eau chaude, est conduit dans un réfrigérant en plomb qui le conduit dans les récipients qui sont employés dans l'industrie.

Actuellement, cette industrie est établie dans l'importante usine de M. Pechiney à Salindres.

Les récipients qui servent à le transporter contiennent 50 kilogrammes, le poids de l'emballage est d'environ 100 kilogrammes.

Ils sont formés d'un cylindre de fer soudé ou en acier. A la partie supérieure se trouvent deux robinets en bronze, l'un destiné à l'échappement du chlore gazeux, l'autre destiné au remplissage du chlore liquide. A cet effet, le robinet est terminé par un tube plongeant jusqu'au fond du récipient.

Le fer, le cuivre, le plomb ne sont pas attaqués par le chlore anhydre, il n'y a donc aucune crainte à avoir, depuis près de deux ans des récipients font le service sans aucune détérioration.

Un récipient de 50 kilogrammes contient près de 15,000 litres



de chlore gazeux. La densité du chlore liquéfié est, en effet, de 1,33 environ.

La pression du chlore à 15° est de 6 kilogrammes ; à 35° la pression atteint 10 atmosphères et les récipients sont essayés à plus de 100 atmosphères. Pour les laboratoires, j'ai été amené à étudier un petit modèle de siphon que j'ai l'honneur de vous présenter aujourd'hui.

La bouteille est en fer forgé, un robinet double est fixé à sa partie supérieure. Le chlore liquide entre dans la bouteille par l'un des robinets qui ne sert qu'exceptionnellement ; le chlore gazeux peut s'échapper par l'autre marqué de la lettre G qui peut être obturé par un pointeau en bronze percé de part en part. Le pointeau est fileté pour en permettre le fonctionnement, un presse-étoupe, garni de plomb durci assure l'étanchéité. Une petite portée permet de faire manœuvrer le robinet au moyen d'une petite clef. Le sens d'ouverture est indiqué par une flèche. On

obtient ainsi un dégagement de chlore aussi rapide que possible.

Un raccord à oreilles permet de réunir le robinet à la conduite du laboratoire sans crainte d'une fuite quelconque.

Pour obtenir le chlore liquide, il faudrait employer le robinet opposé ; de la même façon, on conduirait à la distance que l'on jugerait convenable du chlore sous une pression moyenne de 8 kilogrammes. Le récipient pèse 7 kilogrammes ; il contient 4 kilogrammes.

Les avantages que l'industrie pourra tirer de l'emploi du chlore liquide seront considérables le jour où la question du transport à bon marché sera résolue. Quant aux laboratoires, les services que rendra ce produit ne sont pas négligeables, on a, sans danger, dans un appareil peu encombrant, des quantités considérables d'un corps assez long à préparer.

N° 65. — Étude sur la vitesse de décomposition des diazoïques ;
par MM. J. HAUSSER. et P.-Th. MULLER.

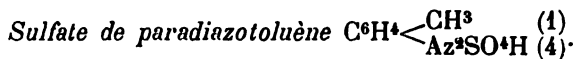
Ce travail fait suite à celui publié au *Bulletin de la Société* (3^e sér., t. 7, p. 721). Il résume nos études sur les trois isomères du sulfate de diazotoluène et du sulfate de diazobenzène carboxylé.

Sulfates de diazotoluène.

Les sulfates de para et d'orthodiazotoluène se préparent facilement d'après la méthode de M. Knœvenagel, modifiée légèrement, comme nous l'avons indiqué pour le sulfate de diazobenzène. Cette modification consiste à employer comme dissolvant de l'alcool à 90° au lieu d'alcool absolu et une quantité d'acide sulfurique au moins double de celle exigée pour former les sulfates neutres des toluidines correspondantes. On dissout la toluidine (para ou ortho) dans 7 fois son poids d'alcool à 90°, on ajoute 2 molécules à 2,5 molécules d'acide sulfurique et on refroidit la solution, dans laquelle on fait couler un peu plus que la quantité théorique de nitrite d'amyle, en évitant que la température du mélange ne dépasse 20°. On ajoute ensuite de l'éther, de manière à doubler le volume, et on refroidit dans un mélange de glace et de sel. Le diazoïque se précipite ; il est essoré et lavé à l'éther.

On ne peut pas obtenir ainsi le sulfate de métadiazotoluène ; quoique nous ayons fait de nombreux essais pour préparer ce corps en variant les conditions, nous n'avons jamais obtenu un produit cristallin pur renfermant l'azote théorique. Les amas cristallins que nous avons eus sous la main ont été de couleur grise ou noire et n'ont donné que les deux tiers de l'azote calculé. Pour

connaître néanmoins la constante de décomposition de ce dernier corps, nous avons eu recours à un artifice que nous avons d'ailleurs aussi dû employer pour son isomère en ortho et que nous décrirons plus bas.



Ce diazoïque est un corps bien cristallisé et blanc, quand il est fraîchement préparé. Il prend à la longue une teinte rosée. Il est stable, même quand il est exposé aux rayons du soleil, ce qui le distingue de ses isomères. Nous avons conservé dans l'obscurité des échantillons qui ont déjà une année d'existence et qui sont encore très beaux.

Nous avons décomposé ce corps à la température de 64°. L'azote théorique est 12,96 0/0.

1

Concentration, 15.
Diazoïque, 3^{er}, 12. — Eau, 175^{cc}.
Pression, 750^{mm}. — Température, 9°.
A, 334^{cc}, 5. — Azote trouvé, 12,72 %.

o.	x.	y.
11,6	148,3	0,0219
16,6	184,8	0,0210
21,6	212,8	0,0203
26,6	234,3	0,0197
31,6	249,8	0,0189
41,6	272,4	0,0176
51,6	286,8	0,0164

$$C_{\log} = 0,0235$$

$$V_0 = 17^{\text{cc}}, 3 \quad C_{V_0} = 0,0224$$

3

Concentration, 30.
Diazoïque, 5^{er}, 532. — Eau, 151^{cc}.
Pression, 754^{mm}. — Température, 9°.
A, 592^{cc}, 5. — Azote trouvé, 12,73 %.

o.	x.	y.
16,4	348,0	0,0234
21,4	400,5	0,0229
26,4	439,0	0,0223
31,4	469,5	0,0217
41,4	511,1	0,0208
51,4	535,5	0,0198
61,4	553,2	0,0192

$$C_{\log} = 0,0248$$

2

Concentration, 20.
Diazoïque, 4^{er}, 241. — Eau, 175^{cc}.
Pression, 749^{mm}, 3. — Température, 8°.
A, 452^{cc}, 8. — Azote trouvé, 12,73 %.

o.	x.	y.
12,6	213,5	0,0215
17,6	263,0	0,0213
22,6	301,0	0,0211
27,6	329,5	0,0205
32,6	346,0	0,0201
42,6	385,0	0,0194
52,6	406,5	0,0189

$$C_{\log} = 0,0226$$

$$V_0 = 24^{\text{cc}}, 3 \quad C_{V_0} = 0,0233$$

4

Concentration, 40.
Diazoïque, 4^{er}, 1. — Eau, 85^{cc}.
Pression, 754^{mm}, 3. — Température, 8°.
A, 435^{cc}. — Azote trouvé, 12,71 %.

o.	x.	y.
7,9	155,5	0,0243
10,9	194,5	0,0236
15,9	248,5	0,0231
20,9	287,5	0,0225
25,9	315,0	0,0216
30,9	338,0	0,0211
40,9	369,0	0,0200

$$C_{\log} = 0,0249$$

$$\text{Moyenne de la constante } C_{\log} = 0,0239$$

Nous avons calculé pour les exemples I et IV l'hyperbole qui représente les variations de x en fonction de θ . Pour l'exemple I, nous renvoyons le lecteur à la première partie de notre travail (t. 7, p. 726).

EXEMPLE IV.

λ et μ ont été calculés avec $\theta = 10,9$ et $\theta = 40,9$, on trouve :

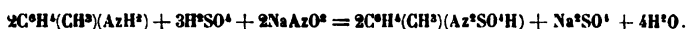
$$-\lambda = 28,32 \qquad -\mu = 576,1$$

Vérification :

x .	θ calculé.	θ trouvé.
287,5	19,9	20,9
338,0	29,3	30,9

Sulfate de métadiazotoluène $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ \text{Az}^2SO^4H \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$.

Nous avons déjà dit que nous n'avons pu obtenir ce corps à l'état de pureté. Ce diazoïque étant très instable, il nous a semblé rationnel de le préparer en solution aqueuse et de le décomposer immédiatement après sa formation. A cet effet, nous avons dissous 2 molécules de toluidine et 3 molécules de H^2SO^4 dans de l'eau, et à ce mélange nous avons ajouté 2 molécules d'azotite de sodium. La réaction qui a lieu dans ce cas est la suivante :



Nous avons dû choisir la température de 40° . Au début de l'expérience, le dégagement gazeux va en croissant jusqu'au moment où toute l'amine est diazotée, ensuite le phénomène suit la marche habituelle.

Ce nouveau procédé permet d'étudier la décomposition de ce corps, mais il donne lieu à une objection. Le diazoïque est mélangé dans ce cas de sulfate de soude, qui peut avoir une influence sur la décomposition, de sorte que les chiffres trouvés ne seraient pas comparables à ceux qu'on obtiendrait avec un diazoïque pur. Nous ne croyons pas que l'influence de Na^2SO^4 sur le groupe $\equiv C-Az=AzSO^4H$ soit bien considérable ; un essai sur le sulfate de paradiazotoluène + 0,5 molécule de Na^2SO^4 a donné $C=0,0254$, tandis que la constante trouvée du diazoïque pur est $C=0,0239$.

Les expériences ont été faites à la température de 40° . Les poids

de diazoïque sur lesquels nous opérons ont été calculés à l'aide des quantités d'amine diazotée.

1			2		
Concentration, 9.			Concentration, 10.		
Diazoïque, 1 ^{er} .89. — Eau, 175 ^{cc} .			Diazoïque, 2 ^{er} .10. — Eau, 175 ^{cc} .		
Pression, 745 ^{mm} . — Température 18°.			Pression, 743 ^{mm} . — Température 19°.		
A, 212 ^{cc} . — Azote trouvé, 12.7 %.			A, 234 ^{cc} .5. — Azote trouvé, 12.53 %.		
h.	x.	y.	h.	x.	y.
3,7	48,5	0,0305	8,7	86,0	0,0228
7,7	86,0	0,0293	13,7	106,0	0,0201
12,7	115,5	0,0269	18,7	124,5	0,0176
17,7	133,0	0,0242	23,7	135,0	0,0157
22,7	144,5	0,0219	27,7	141,0	0,0144
$C_{\log} = 0,0332$			$C_{\log} = 0,0270$		
$V_0 = 15^{\text{cc}}, 5 \quad C_v = 0,0317$			$V_0 = 15^{\text{cc}} \quad C_v = 0,0278$		

3		
Concentration, 12.		
Diazoïque, 2 ^{er} .32. — Eau, 175 ^{cc} .		
Pression, 741 ^{mm} .8. — Température, 19°.		
A, 280 ^{cc} . — Azote trouvé, 12.51 %.		

h.	x.	y.
7,7	85,5	0,0206
11,7	114,0	0,0194
16,7	140,5	0,0181
21,7	160,0	0,0170
26,7	174,5	0,0159

$$C_{\log} = 0,0223$$

$$V_0 = 14^{\text{cc}}, 5 \quad C_v = 0,0225$$

Les constantes que nous avons obtenues pour ce corps diminuent à mesure que la concentration augmente. Il nous est difficile d'affirmer si cette diminution est une fonction linéaire de la concentration, parce que nous avons dû restreindre nos expériences dans les limites de concentration de 9 à 12. Mais nous verrons plus loin que d'autres diazoïques en méta, comme le sulfate de diazobenzène métacarboxylé et le diazoïque de l'acide métasulfanilique, présentent des constantes de décomposition qui sont nettement fonction linéaire de la concentration. En supposant qu'on soit en droit d'admettre qu'il en est de même ici, on trouverait, au moyen des trois expériences qu'on a pu réaliser, que la véritable constante de décomposition de ce corps en solution infiniment étendue, c'est-à-dire indépendante de la concentration, serait environ $C = 0,0600$.

Sulfate d'orthodiazotoluène $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{Az}^2\text{SO}^4\text{H} \end{matrix}$ (1)
(2).

Ce corps se prépare comme nous venons de l'indiquer plus haut ; on l'obtient en beaux cristaux légèrement rosés qui se conservent pendant quelques jours à l'abri de la lumière. Mais malgré l'état de pureté apparente sous lequel ce corps se présente, il ne peut servir à nos études ; il subit une transformation moléculaire lente ; après quelques jours, les cristaux fondent sur plusieurs points ; on observe un dégagement gazeux qui s'accroît de plus en plus et qui peut devenir tumultueux. La chaleur et la lumière facilitent cette décomposition, qui devient violente au soleil. Il est prudent de ne pas exposer ce corps en flacons bouchés au soleil pour éviter des accidents.

Nous ne citerons aucune des nombreuses expériences faites avec ce diazoïque pur ; nous avons constaté que, d'heure en heure, ce corps n'est pas comparable à lui-même ; ce qui nous a été nettement indiqué par les variations des constantes obtenues avec les portions du même échantillon et qui ne différaient que par l'âge. Dans ces conditions, nous avons eu recours au procédé employé pour l'isomère en méta. Les expériences ont été faites à la température de 40° ; ici encore le poids du diazoïque a été calculé d'après la quantité d'amine diazotée.

1			2		
Concentration, 10.			Concentration, 20.		
Diazoïque, 3r.43. — Eau, 235 ^{cc} .			Diazoïque, 4r.211. — Eau, 175 ^{cc} .		
Pression, 740 ^{mm} .7. — Température, 18°.			Pression, 748 ^{mm} .5. — Température 18°.		
A, 390 ^{cc} .5. — Azote trouvé, 12.97 %.			A, 477 ^{cc} .5. — Azote trouvé, 12.78 %.		
t.	x.	y.	t.	x.	y.
11,8	198,0	0,0260	9,4	200,0	0,0251
16,8	212,5	0,0251	14,4	271,0	0,0253
21,8	273,5	0,0240	19,4	317,5	0,0245
26,8	294,0	0,0227	24,4	348,0	0,0232
30,8	305,5	0,0215	28,4	366,0	0,0222
36,8	319,0	0,0200	34,4	387,0	0,0200
$C_{10g} = 0,0291$			$C_{10g} = 0,0281$		
$V_0 = 2^{\text{E}^{\text{cc}}} \quad C_{V_0} = 0,0278$			$V_0 = 28^{\text{cc}} \quad C_{V_0} = 0,0254$		
Moyenne de la constante $C_{10g} = 0,0286$					

Quand on compare la stabilité relative des trois diazoïques de cette série, on voit que l'isomère en para est de beaucoup le plus stable. Pour décomposer ce dernier par l'eau, nous avons pu choisir la température de 64°, tandis que les dérivés en méta et en ortho se décomposent déjà à 40° avec une plus grande vitesse ; des deux

derniers le méta est le moins stable. En outre, les chiffres trouvés indiquent que quand on substitue dans le diazobenzène un hydrogène du noyau par le radical méthyle, la molécule acquiert une bien plus grande stabilité si cette substitution se fait en para, mais qu'elle devient plus instable si elle se fait en méta ou en ortho. Il est intéressant de voir qu'un radical faiblement positif comme le méthyle, qui ne change en général que très peu les propriétés physiques des corps, puisse avoir une influence marquée et contraire, selon le cas d'isomérisie.

Sulfates de diazobenzène carboxylé.

Nous avons préparé ces diazoïques d'après la méthode de Knœvenagel, en partant des trois acides amidobenzoïques que notre maître, M. Haller, a mis gracieusement à notre disposition. L'isomère en para s'obtient ainsi très facilement, tandis que les isomères en méta et en ortho exigent certaines précautions dans leur préparation. Ces diazoïques sont stables; nous les conservons depuis une année à l'obscurité dans des flacons bouchés à l'émeri.



Voici les proportions que nous avons employées pour préparer ce corps :

Acide para-amidobenzoïque.....	13 ^{gr} ,7
Alcool à 98°.....	110 ^{cc}
Acide sulfurique.....	20 ^{gr}
Nitrite d'amyle.....	11 ^{gr} ,7
Éther.....	100 ^{cc}

Le rendement est excellent; le diazoïque s'obtient sous forme de petites tables obliques. Les expériences ont été faites à 64°; l'azote théorique pour cette série est 11,38 0/0.

1
Concentration, 6.
Diazoïque, 2^{gr},34. — Eau, 233^{cc}.
Pression, 746^{mm},8. — Température, 15°.
A, 222^{cc},5. — Azote trouvé, 10,86 %.

t.	x.	y.
6	81,0	0,0328
12	129,0	0,0314
17	154,0	0,0301
22	170,5	0,0287
26	180,0	0,0277
32	190,0	0,0261

$$C_{10g} = 0,0350$$

$$V_0 = 18^{cc},3 \quad C_{V_0} = 0,0357$$

2
Concentration, 18.
Diazoïque, 2^{gr},412. — Eau, 96^{cc}.
Pression, 748^{mm}. — Température, 15°.
A, 229^{cc}. — Azote trouvé, 10,91 %.

t.	x.	y.
12,1	130,5	0,0303
17,1	158,0	0,0298
22,1	177,5	0,0293
26,1	188,5	0,0288
32,1	200,5	0,0282

$$C_{10g} = 0,0320$$

$$V_0 = 18^{cc},2 \quad C_{V_0} = 0,0345$$

3

Concentration, 13.
Diazoïque, 2^r, 527. — Eau, 154^{cc}.
Pression, 748^{mm}, 5. — Température, 14[°], 5.
A, 240^{mm}. — Azote trouvé, 10.94 %.

o.	x.	y.
15,4	158,5	0,0305
20,4	179,5	0,0293
25,4	194,5	0,0284
29,4	203,5	0,0278
35,4	213,0	0,0268

$$C_{10g} = 0,0332$$

$$V_0 = 18^{cc} \quad C_v = 0,0325$$

Moyenne de la constante $C_{10g} = 0,0334$

Sulfate de diazobenzène métacarboxylé $C^6H^4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{Az}^2\text{SO}^4\text{H} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$.

Préparation. — On dissout 13^{gr}, 7 d'acide métamidobenzoïque (1 mol.) dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu ou à 99 0/0 ; on ajoute 12 centimètres cubes de H^2SO^4 (2 mol.) ; il se forme un précipité ; on refroidit et on ajoute 13 centimètres cubes de nitrite d'amyle (1 mol.). Tout se redissout, on précipite par 200 à 300 centimètres cubes d'éther et on refroidit à 0°. Le produit est essoré et lavé à l'éther. Le rendement est environ 2/3 du rendement théorique.

Le diazoïque se présente sous forme de petits feuillets. Il se décompose trop vite à 64° pour permettre des mesures exactes comme son isomère en para. Les expériences ont été faites à la température de 50°.

4

2

Concentration, 6.
Diazoïque, 2^r, 330. — Eau, 285^{cc}.
Pression, 745^{mm}. — Température, 18[°], 5.
A, 229^{mm}, 5. — Azote trouvé, 11.05 %.

Concentration, 12.
Diazoïque, 2^r, 527. — Eau, 154^{cc}.
Pression, 747^{mm}, 6. — Température, 18[°], 5.
A, 214^{mm}, 5. — Azote trouvé, 10.96 %.

o.	x.	y.
13,1	111,0	0,0219
18,1	134,0	0,0210
23,1	152,5	0,0205
27,1	163,5	0,0200
33,1	177,0	0,0194

o.	x.	y.
12,6	108,5	0,0202
17,6	134,0	0,0196
22,6	152,5	0,0188
26,6	165,0	0,0183
32,6	179,5	0,0177

$$C_{10g} = 0,0229$$

$$V_0 = 12^{cc}, 8 \quad C_v = 0,0243$$

$$C_{10g} = 0,0218$$

$$V_0 = 13 \quad C_v = 0,0231$$

3

Concentration, 18,4.
Diazotique, 2^r,405. — Eau, 95°.
Pression, 746^{mm},3. — Température, 18°,5.
A, 233°,5. — Azote trouvé, 10,98 %.

o.	x.	y.
11,3	82,5	0,0168
16,3	106,5	0,0162
21,3	125,0	0,0156
25,3	138,0	0,0153
31,3	153,5	0,0149

$$C_{\log} = 0,0178$$

$$V_0 = 10^{\text{cc}}, 1 \quad C_{V_0} = 0,0188$$

4

Concentration, 28,9.
Diazotique, 3^r,076. — Eau, 73°.
Pression, 745^{mm},8. — Température, 17°,5.
A, 295°,5. — Azote trouvé, 10,91 %.

o.	x.	y.
11,4	92,0	0,0142
16,4	119,0	0,0136
21,4	141,0	0,0132
25,4	156,5	0,0129
31,4	175,5	0,0125

$$C_{\log} = 0,0158$$

$$V_0 = 11^{\text{cc}} \quad C_{V_0} = 0,0162$$

Les constantes semblent être une fonction linéaire de la concentration γ

$$C_{\log} = 0,0260 - 0,00041 \gamma,$$

ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

γ .	$C_{\log}$ calculé.	$C_{\log}$ trouvé.
6,0	0,0235	0,0229
12,0	0,0211	0,0218
18,4	0,0185	0,0178
28,9	0,0142	0,0158

La véritable constante de décomposition, indépendante de la concentration, est à la température de 50°.

$$C = 0,0260$$

Sulfate de diazobenzène orthocarboxylé $C^6H^4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{Az}^2\text{SO}^4\text{H} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$.

Préparation. — On dissout 20^{gr},55 d'acide amidobenzoïque (1,5 mol.) dans 250 centimètres cubes d'alcool à 90°; on porte le mélange à 60° et on ajoute 18^{cc},75 de H²SO⁴ à 66° B.; on refroidit à 45°, et dans la solution on laisse couler 17^{gr},6 de nitrite d'amyle (1,5 mol.); d'abord il y a un précipité, mais tout se redissout. La décomposition commence; on plonge alors dans un mélange de glace et de sel et on ajoute lentement 300 centimètres cubes d'éther. On obtient de petits cristaux prismatiques qu'on laisse déposer pour les essorer ensuite et les laver à l'éther.

Les expériences ont été faites à la température de 64°.

1

Concentration, 6.

Diazoïque, 2^r, 339. — Eau, 285°.
Pression, 747,2. — Température, 18°.
A, 238°. — Azote trouvé, 11.54 %.

0.	x.	y.
6,5	142,0	0,0607
11,5	186,5	0,0578
16,5	205,5	0,0524
21,5	214,5	0,0468

$$C_{\log} = 0,0705$$

$$V_0 = 38^{\text{cc}} \quad C_{V_0} = 0,0689$$

2

Concentration, 11,6.

Diazoïque, 2^r, 448. — Eau, 154°.
Pression, 747^{mm}, 3. — Température, 18°, 3.
A, 246°. — Azote trouvé, 11.37 %.

0.	x.	y.
6,1	139,0	0,0593
11,1	185,5	0,0519
16,1	207,0	0,0497
21,1	220,0	0,0463

$$C_{\log} = 0,0655$$

$$V_0 = 38^{\text{cc}}, 5 \quad C_{V_0} = 0,0679$$

3

Concentration, 18,4.

$$C_{V_0} = 0,0673$$

$$\text{Moyenne de la constante } C_{\log} = 0,0680$$

En comparant les constantes de cette série d'isomères, nous voyons que le corps en para est le plus stable; l'ortho vient ensuite, et le méta est le moins stable. On constate de plus que les isomères en para et ortho possèdent des constantes indépendantes de la concentration, tandis que celles du méta sont une fonction linéaire de la concentration (1).

**N° 66. — Le pouvoir odorant dans la série grasse;
par M. Jacques PASSY.**

Je rappelle d'abord quelques notions; j'appelle *minimum perceptible*, la plus petite quantité perceptible de matière odorante contenue dans un litre d'air.

Il y a lieu pour une odeur donnée de distinguer trois propriétés : la *puissance* ou *pouvoir odorant*; l'*intensité* et la *qualité*.

La *puissance* ou *pouvoir odorant* se définit par l'*inverse du minimum perceptible*. Le minimum perceptible du camphre étant 5 et celui de la vanilline 0,005 en millièmes de gramme, le pouvoir odorant de la vanilline sera 100 fois celui du camphre.

L'*intensité* est une propriété que chacun connaît; tout le monde sait que le benzène, le citron, le camphre ont des odeurs fortes; la vanille, l'iris, des odeurs faibles. D'une façon précise, de deux

(1) Travail fait à l'Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy (Laboratoire de M. Haller.)

odeurs, la plus intense est celle qui masque l'autre. On pourrait croire, au premier abord, qu'il y a quelque corrélation entre ces deux propriétés; on pourrait croire, par exemple, que les odeurs les plus fortes sont aussi celles dont la perception se prolonge le plus longtemps lorsqu'on en diminue la dose; il n'en est rien, et ce sont, au contraire, les odeurs les plus fortes dont la perception disparaît en général la première. Ainsi, sur le tableau suivant, les substances rangées dans l'ordre de leur pouvoir odorant, sont à peu près dans l'ordre inverse de leur intensité :

Camphre.....	5	
Éther.....	1	
Citral (1).....	0,5	à 0,1
Pipéronal.....	0,1	à 0,05
Coumarine.....	0,05	à 0,01
Vanilline.....	0,005	à 0,0005

L'intensité et la puissance correspondent à deux modes d'action absolument distincts, sur la sensibilité, ainsi que je l'ai montré ailleurs par une série d'expériences (2).

La *qualité*, c'est ce qui distingue une odeur d'une autre : la rose, du benzène ou du citron, quelles que soient les doses que l'on compare. — Ces préliminaires posés, j'ai pensé que ce qui pourrait jeter le plus de jour sur le mécanisme de l'odeur, serait l'étude méthodique d'une série organique homologue. J'ai entrepris cette étude pour les alcools, aldéhydes et éthers de la série grasse. Je me borne à publier aujourd'hui les résultats relatifs aux acides; ceux qui sont donnés par les alcools et aldéhydes en sont d'ailleurs la confirmation.

Acides gras normaux (3).

(Minimum perceptible en millionième de gramme).

1 Acide formique	25-50
2 — acétique	5-10
3 — propionique.....	0,05
4 — butyrique.....	0,001
5 — valérique.....	0,01
6 — caproïque.....	0,04

(1) Principe odorant de l'essence de verveine, isolé par M. Semmler.

(2) Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 février, 21 mars, 21 mai, 31 octobre 1892, 10 avril 1893.

(3) La plupart de ces acides m'ont été offerts à l'état de pureté, par M. Claudon.

7	Acide cœnanthylrique	0,30
8	— caprylique (1).....	0,05
9	— pelargonique (2).....	0,02
10	— caprique.....	0,04
11	—	
12	— laurique.....	0,10
13	—	
14	— myristique.	inodore
.		

Les pouvoirs odorants de ces acides sont donc comme : 1, 5, 500, 250000, 2500, 600, 80, 500, 1000, 5000..., 250...

Ces chiffres se décomposent nettement en trois séries.

Première. — Elle comprend les termes de 1 à 7; le pouvoir odorant croît du 1^{er} au 4^e terme, puis diminue jusqu'au 7^e.

Deuxième. — La deuxième est analogue; elle va du 7^e au 14^e terme; le pouvoir odorant s'accroît jusqu'au 3^e puis diminue.

Troisième. — La troisième qui comprend le 14^e et les suivants est inodore.

On peut remarquer que certains écarts entre deux termes consécutifs, comme du 4^e au 5^e, du 8^e au 9^e et au 10^e, sont presque de l'ordre des erreurs d'expériences; cependant la différence ayant été constamment de même sens, sinon de même valeur, je crois qu'on peut l'admettre. — On remarquera aussi que dans la seconde période, les variations sont beaucoup moins considérables que dans la première; d'ailleurs, l'examen du 11^e et du 13^e terme viendra peut-être infirmer dans une certaine mesure les résultats précédents. Je me garde donc bien de forcer la régularité de la progression et de lui donner une précision mathématique qui n'est pas dans les faits. — Il n'en est pas moins vrai qu'à regarder l'ensemble, le sens du phénomène est très net. — Reste une question intéressante : pourquoi l'odeur disparaît-elle complètement à partir du 14^e terme? question qui se rattache à celle-ci plus générale : pourquoi certains corps sont-ils odorants et d'autres inodores?

Ecartons d'abord la considération de volatilité; tous ceux qui ont abordé ce genre de recherches savent que les corps non volatils sont souvent les plus odorants; les remarques de M. de Laire, dont l'expérience est si grande en cette matière, concordent à cet égard avec les miennes. Cherchons donc ailleurs.

(1) Saponification du beurre de coco et fractionnement des produits.

(2) Action de la potasse caustique sur l'acide undécylénique.

Nous avons sous les yeux une série assez complète dans laquelle l'odeur, après des oscillations périodiques, finit par disparaître ; est-il possible d'en tirer quelques indications sur la nature du phénomène ?

Une théorie générale serait prématurée ; je me borne à rappeler que j'ai distingué dans l'odeur l'*intensité* et la *puissance*. Pour qu'une odeur soit perçue, il faut, non seulement *qu'il y en ait assez*, mais encore *qu'elle soit assez forte*. Or, dans le cas présent, si la puissance s'accroît avec le poids moléculaire, si la deuxième série est en moyenne plus puissante que la première, l'intensité va, au contraire, en diminuant, à mesure qu'on s'élève ; l'acide butyrique, par exemple, même à dose faible masque facilement l'odeur des acides nonylique, caprique ou laurique. J'en conclus qu'à mesure qu'on s'élève dans la série, l'odeur se rapproche peu à peu, et avec le 14^e terme, elle atteint *notre limite de perceptibilité*. Elle disparaît comme la sensation lumineuse disparaît dans l'ultra-violet ou l'infra-rouge, comme le son cesse d'être perceptible au-dessus et au-dessous d'un certain nombre de vibrations. En d'autres termes, je ne pense pas que le *phénomène odeur* cesse pour les termes supérieurs ; mais que c'est seulement notre sensibilité qui n'est plus accordée pour le percevoir ; peut-être les acides gras supérieurs ne sont-ils pas inodores pour un appareil olfactif différent, celui du chien par exemple, mais l'expérience est difficile à instituer.

Il ne me paraît pas non plus impossible de trouver une autre série dans laquelle ce seraient les premiers termes qui seraient inodores ; je remarque à ce propos, que l'alcool éthylique, et surtout l'alcool méthylique lorsqu'ils sont absolument purs sont presque sans odeur proprement dite et n'exercent plus guère sur la muqueuse olfactive qu'une irritation non spécifique. L'odeur disparaîtrait donc aux deux extrêmes de la série et pour des raisons inverses.

N° 67. — Action de l'acide acétique et de l'acide formique sur le térébenthène ; par MM. BOUCHARDAT et OLIVIERO.

L'un de nous, avec le concours de M. Lafont, a étudié l'action de l'acide acétique cristallisable sur l'essence de térébenthine lévogyre, à froid et à diverses températures : 100°, 150° et 200°. Il a montré qu'il se forme, à froid et à 100°, un mélange complexe de terpilène lévogyre, d'acétate de terpilénol $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$, ainsi que de ses deux isomères, les acétates de bornéol et d'isobornéol. A 150° et 200°, la production d'acétate de terpinol est nulle ; les autres produits persistent.

Nous avons actuellement étudié l'influence qu'exercent des quantités croissantes d'eau sur les mélanges d'acide acétique et de térébenthène, tant au point de la vitesse et de la limite de combinaison que de la nature des combinaisons produites.

Tous les mélanges examinés ont été placés dans des vases scellés à la lampe, remplis au préalable de gaz carbonique pour éviter l'oxydation. Ils ont été abandonnés, pendant trois années, du 15 octobre 1889 au 2 décembre 1892, à la température du laboratoire. Le carbure et le mélange d'eau et d'acide ont formé, dans tous les vases, deux couches distinctes pendant toute la durée de l'action.

Le premier mélange renfermait 1 molécule de carbure, 2 molécules d'acide acétique et $1/2$ molécule d'eau ; après trois ans de contact, il y avait 16 grammes d'acide fixé pour 136 grammes d'essence, soit 26 0/0 du carbure combiné pour donner des mono-acétates. En ajoutant de l'eau au mélange pour enlever l'excès d'acide, on a constaté la formation de traces, moins de $0^{\text{sr}},10$, de terpène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{3H}^2\text{O}^2$.

Le second mélange renfermait 1 molécule de carbure, d'acide et d'eau. Il y a eu 11 grammes d'acide fixé et dépôt, par l'addition d'eau, de traces de terpène. Il y a donc eu 18,3 0/0 de l'essence combinée.

Le troisième mélange, formé de 1 molécule de carbure, 1 d'acide et 2 d'eau, a fourni $7^{\text{sr}},3$ d'acide fixé, soit 12,2 0/0 d'essence combinée. On n'a pas observé de dépôt de terpène.

Le quatrième mélange, formé de 1 molécule de carbure, 1 d'acide et 5 d'eau, n'a fourni que $2^{\text{sr}},2$ d'acide fixé, soit 3,6 0/0 d'essence combinée.

Un cinquième mélange, de 1 molécule de carbure, 1 molécule d'acide et 25 d'eau, n'a donné aucun phénomène, pas d'acide fixé ; le carbure a été retrouvé avec son pouvoir rotatoire originel.

Les quantités d'essence combinées à l'acide décroissent très rapidement quand les mélanges s'enrichissent en eau, surtout à partir de l'addition de 2 molécules d'eau au mélange équi-moléculaire d'essence et d'acide.

Les produits formés sont identiques dans tous les cas, sauf le dernier, où il n'y a pas eu d'action. Il y a eu transformation partielle, et de moins en moins prononcée, du térébenthène en terpilène isomérique actif ; ce qui est attesté par une augmentation de pouvoir rotatoire des parties carburiques et leur séparation en térébenthène primitif bouillant à 157° et en terpilène bouillant vers

175°. Ce terpilène s'est transformé en dichlorhydrate par l'action directe du gaz chlorhydrique sec.

Le composé résultant de l'union de l'acide et du carbure a été isolé par distillation dans le vide. On a reconnu qu'il était formé par un composé unique, l'acétate de terpinol $C^{30}H^{16}C^4H^4O^4$, qui, saponifié, fournit d'emblée du terpilénol pur, cristallisant après une seule rectification dans le vide, à pouvoir rotatoire voisin de -80° et fusible vers $+33^\circ$. Il ne nous a pas été possible de constater la formation de bornéol ni d'iso-bornéol dans les produits intermédiaires, dont la quantité est presque nulle d'ailleurs. L'addition d'eau à l'acide ~~change donc~~ la nature des produits formés. C'est là un fait comparable à celui que l'on observe dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le térébenthène; le gaz sec donnant surtout du camphre artificiel $C^{30}H^{16}HCl$, les solutions, ainsi que l'a montré M. Berthelot, donnant surtout du dichlorhydrate $C^{30}H^{16}.2HCl$.

N'était la longueur de la préparation, ce procédé constituerait un excellent mode de préparation des terpilénols actifs, dérivés des térébenthènes.

Nous avons répété les mêmes essais avec l'acide formique cristallisable et l'eau.

Le premier mélange, contenant 1 molécule de carbure, 2 d'acide et 1 d'eau, formait, au début, deux couches; après six mois, le tout était homogène, ce qui paraît indiquer une combinaison presque totale du carbure et de l'acide; après deux ans, il s'était séparé en deux couches. A la fin de l'expérience, on a retrouvé presque tout l'acide libre. Les produits formés étaient, pour la presque totalité, du diterpilène $C^{40}H^{32}$ inactif, bouillant vers 315° à la pression normale, avec un peu de terpilène inactif également, bouillant à 175° et donnant du dichlorhydrate par le gaz chlorhydrique sec, et des traces d'un acétate qui, par la saponification, a fourni du bornéol peu actif $[\alpha]_D = -14^\circ$.

D'après la marche de la réaction, il y a d'abord eu union du térébenthène à l'acide, avec formation presque exclusive de formiate de terpilénol; puis, l'excès d'acide continuant à agir sur les produits formés a détruit ces combinaisons en polymérisant le carbure, ainsi que l'a établi M. Lafont. Les dérivés bornéoliques résistant, leur production par l'acide formique, presque nulle d'ailleurs, a pu être mise en évidence (1). L'action de l'acide formique,

(1) M. Lafont, dans l'action de l'acide formique cristallisable sur le térébenthène, a pu apercevoir pendant la distillation des produits saponifiés des

comparable à celle des acides minéraux, a détruit ou modifié les pouvoirs rotatoires, même du bornéol, composé très stable.

Le second mélange, à nombre égal de molécules d'acide, de carbure et d'eau, était devenu homogène, entièrement liquide et visqueux. On n'a pu y doser l'acide fixe. Lors d'addition de l'eau, il s'y est produit un abondant dépôt de terpine $C^{20}H^{20}O^4 + H^{20}O^2$, correspondant à la transformation de 20,5 0/0 de l'essence. Le produit huileux accompagnant la terpine était formé, pour un tiers environ, de terpilène, dont le pouvoir rotatoire avait été très atténué, $\alpha_D = -23^\circ, 50'$, et le reste par du formiate de terpinol à faible pouvoir rotatoire, dont on retire facilement ce dernier par saponification. Il ne restait pas de térébenthène non modifié.

Le troisième mélange, 1 molécule de carbure, 1 d'acide et 3 d'eau, est formé de deux couches liquides sans cristaux ; il a fourni 6 grammes d'acide fixé, soit 13 0/0 ; l'addition d'eau y détermine la séparation de 5 grammes de terpine cristallisée, soit 2,6 0/0 d'essence transformée et 15 grammes de formiate de terpilénol peu actif, $\alpha_D = -36'$; le reste est formé d'essence non modifiée, avec un peu de terpilène à pouvoir rotatoire atténué.

Le quatrième mélange, 1 molécule de carbure et d'acide et 5 d'eau, forme deux couches sans cristaux ; il a encore fourni 5 grammes d'acide fixé, $3^{\text{e}}, 5$ de terpine, 10 grammes d'un formiate de terpilénol peu actif, $\alpha_D = -37^\circ$; le reste est constitué par le carbure inaltéré, mélangé d'un peu de terpilène un peu plus actif.

Le cinquième mélange n'a fourni aucune portion d'acide fixé, le carbure primitif était inaltéré.

L'action de l'acide formique en présence de l'eau sur le térébenthène se distingue donc par une action plus violente, détruisant le pouvoir rotatoire ; se distinguant aussi, pour les mélanges à 1, 2 et 5 molécules d'eau, par une formation abondante de terpine libre, qui n'a pu être observée avec l'acide acétique qu'en proportion extrêmement faible et dans les mélanges 1 et 2. Les quantités d'essence combinée ou transformée en terpine sont beaucoup plus élevées que pour les mélanges correspondants d'acide acétique, surtout pour ceux renfermant peu d'eau. Nous n'avons pas obtenu en quantité appréciable de produits à point d'ébullition supérieur à celui du formiate de terpilénol. M. Lafont, par l'action de l'acide

traces de cristaux ; mais il n'avait pu réussir à les isoler du terpilénol bouillant 15° plus haut. Le bornéol se produit donc comme avec l'acide acétique et le térébenthène, mais en proportion presque nulle. Nous n'avons pu l'isoler, le terpilénol formé primitivement ayant été détruit par l'action consécutive de l'acide formique.

cristallisable, avait eu des traces de diterpilène et d'un produit bouillant 40° plus haut que le terpilénol et fournissant de la terpine par saponification. Cette action spéciale de l'acide formique rend compte de la présence de petites quantités de terpine dans les essences hydratées conservées depuis un certain temps, l'acide formique existant dans toutes ces essences.

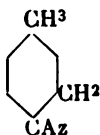
N° 68. — Sur un procédé commode et rapide de saponification des nitriles; par M. L. BOUVEAULT.

Le procédé de saponification des nitriles, considéré comme le plus général, consiste à les traiter au bain-marie par la potasse alcoolique. Ce procédé a l'inconvénient d'être très lent, de donner de mauvais rendements et de fournir les acides cherchés, souillés de matières résineuses brunes, dont il est souvent très difficile de les débarrasser.

Ces divers inconvénients ont fait délaisser de plus en plus le procédé à la potasse alcoolique. On préfère chauffer le nitrile en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ce moyen fournit, en général, des rendements assez bons et des produits assez purs; mais on est fréquemment obligé de chauffer à des températures élevées, supérieures à 200°, sans quoi le nitrile reste inaltéré. Or, à ces températures élevées, les tubes font souvent explosion.

Les nitriles de la série grasse se saponifient aisément aussi au moyen de l'acide sulfurique étendu, mais il n'en est pas de même des nitriles aromatiques. Un grand nombre de ces derniers n'est attaqué qu'à très haute température ou même pas du tout; la potasse alcoolique est également sans action sur eux.

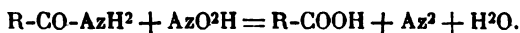
Un d'entre eux est le nitrile diméthylbenzoïque (1.3.4).



J'ai eu besoin de préparer une assez grande quantité d'acide correspondant à ce nitrile. Afin de l'obtenir, je me suis procuré le nitrile en traitant la métaxylidine symétrique par la méthode de Sandmeyer. Mais la saponification de ce nitrile présente de très sérieuses difficultés. La potasse alcoolique ne le décompose qu'à la température de 220° (E. Kreysler, *D. ch. G.*, t. 18, p. 1713; *Bull.*, t. 45, p. 928); l'acide chlorhydrique ne le saponifie que par-

tiellement à 170-180°. Ce procédé est à la fois si mauvais et si incommode que M. Irukoff (*D. ch. G.*, t. 20, p. 871; *Bull.*, t. 48, p. 427), a préféré transformer le nitrile en amide au moyen de l'acide sulfurique et chauffer l'amide en tube scellé à 170° avec de l'acide chlorhydrique. Il a obtenu de cette manière un rendement de 60 0/0.

Ces procédés sont laborieux et la matière première court de grands risques d'être perdue par l'explosion des tubes; c'est ce qui m'a engagé à chercher une autre méthode pour saponifier mon nitrile. J'ai songé alors à utiliser une réaction qui est indiquée dans un certain nombre de traités classiques et qui consiste à traiter les amides par l'acide nitreux.



Mais si l'on veut passer de la théorie à la pratique, on s'aperçoit que cette réaction n'est pas facile à réaliser. Les amides des acides monobasiques de la série grasse qui sont solubles dans l'eau et dont le type est l'acétamide sont à peine attaquées par l'acide nitreux. Les amides aromatiques qui sont insolubles dans l'eau restent complètement inaltérées.

J'ai fait des recherches dans la littérature pour voir si quelque auteur se serait servi de ce procédé et aurait indiqué un *modus faciendi*; mes recherches ont été sans résultat. J'en ai conclu que la réaction était restée à l'état de vue théorique, qu'elle se réalisait peut-être partiellement dans un certain nombre de cas spéciaux, mais qu'on n'avait pas encore trouvé le moyen de l'obtenir à coup sûr, principalement avec les amides aromatiques. Or, c'est précisément avec les amides aromatiques qu'il serait intéressant de pouvoir l'employer, car, nous venons de le montrer, il est toujours difficile de passer des nitriles aux acides, tandis qu'il est très aisé de transformer en amides les nitriles aromatiques. De plus, on sait que depuis que la réaction de Sandmeyer est connue, de tous les dérivés immédiats des acides aromatiques, les nitriles sont les plus faciles à obtenir.

J'ai fait porter mes recherches préparatoires sur le benzonitrile, et je l'ai transformé en benzamide par un procédé très commode. Ce procédé consiste à dissoudre le nitrile dans quinze à vingt fois son poids d'acide sulfurique à 85 0/0 et à abandonner le mélange pendant trois à quatre heures au bain-marie. On verse ensuite la liqueur sulfurique dans un excès d'eau froide, l'amide se précipite à l'état de pureté et en proportions presque théoriques.

Dans le cas où le nitrile ne s'est pas dissout pendant la di-

gestion à 100° avec l'acide sulfurique à 85 0/0, on rajoute une certaine quantité d'acide sulfurique concentré de manière à porter le titre du mélange à 90 0/0 et l'on abandonne de nouveau le tout pendant quelques heures à 100°. Il convient de ne pas dépasser le titre de 90 0/0 de crainte de sulfoner le nitrile. Quand ce dernier refuse de se dissoudre dans l'acide sulfurique à 90 0/0 (ce qui arrive quelquefois), le procédé cesse d'être applicable.

La transformation du benzonitrile en benzamide s'opère à merveille dans ces conditions. J'ai songé à dissoudre le benzamide dans l'acide chlorhydrique concentré et à additionner peu à peu les solutions d'un excès d'une solution concentrée de nitrite de sodium.

Il se dégage abondamment des vapeurs rutilantes et il se précipite du sel marin qui nuit à la marche de la réaction. Néanmoins, je constatai la formation d'une petite quantité d'acide benzoïque, la benzamide étant pour la plus grande part restée inaltérée.

J'eus alors l'idée de dissoudre l'amide dans l'acide sulfurique concentré et froid, qui la dissout mieux que l'acide chlorhydrique. J'espérais également que la solubilité bien connue des vapeurs nitreuses dans l'acide sulfurique concentré favoriserait la réaction. J'ai donc dissous la benzamide dans dix fois son poids d'acide sulfurique concentré et froid, et j'y ai ajouté la quantité calculée de nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée. J'eus soin de refroidir fortement le mélange acide et, au lieu d'y faire tomber la solution de nitrite de sodium, je l'amenai au centre de la masse en la faisant couler goutte à goutte à l'aide d'un tube à brome dont l'extrémité inférieure plongeait dans le liquide. De plus, en me servant du tube à brome comme d'un agitateur, je répartissais le nitrite de sodium dans toute la masse.

On peut aisément, en opérant de cette manière, et refroidissant à l'aide d'un mélange de glace et de sel, laisser la température au-dessous de 0° pendant toute la durée de la réaction. On remarque alors qu'il ne se dégage pas trace de gaz, seulement le liquide jaunit fortement et il s'y dépose abondamment de petits cristaux qui lui donnent une consistance butyreuse. Si l'on chauffe ensuite légèrement le mélange, il se produit aux environs de 60° une réaction violente; il se dégage de l'azote en telle abondance que le liquide déborde s'il n'est pas dans un vase très spacieux; en même temps, il se remplit d'une bouillie de cristaux blancs qui ne sont autres que de l'acide benzoïque. L'acide ainsi obtenu est parfaitement pur et ne se trouve accompagné d'aucun autre composé organique. Le rendement est donc théorique.

J'ai cru longtemps qu'il se formait dans l'acide sulfurique froid un dérivé nitrosé de la benzamide $C^6H^5-CO-AzH-AzO$, que la chaleur décomposait ultérieurement en acide benzoïque et azote. La formation de cristaux contribuait également à m'affermir dans cette opinion.

Je ne pourrais pas affirmer que ce dérivé nitrosé n'existe pas en solution dans l'acide sulfurique, et ne lui communique la coloration jaune dont j'ai parlé; mais les cristaux qui se déposent sont constitués par de la benzamide. Je suis porté à penser qu'il n'y a pas de réaction à froid, que l'acide nitreux reste simplement en solution dans l'acide sulfurique; de plus, l'eau de la solution de nitrite de sodium diminuant la concentration de l'acide sulfurique, une partie de la benzamide se dépose.

J'ai fait un certain nombre d'expériences dans le but de mettre en évidence l'existence de ce dérivé nitrosé de la benzamide.

J'ai fait passer dans la solution sulfurique un courant d'acide sulfureux, espérant ainsi réduire ce dérivé nitrosé à l'état d'hydrazine. Le passage du gaz sulfureux a simplement déplacé les vapeurs nitreuses et je n'ai trouvé dans le résidu qu'un mélange d'acide benzoïque et de benzamide.

Je n'ai pas été plus heureux en tentant de réduire le dérivé nitrosé par la poudre de zinc.

J'introduisais cette dernière par petites portions dans le mélange sulfurique refroidi; mais une fois la réaction terminée, je n'ai trouvé dans l'acide sulfurique que de l'acide benzoïque et de la benzamide.

Une expérience cependant tendrait à faire croire à l'existence dans le mélange de ce dérivé nitrosé, au moins en petite quantité. Si l'on verse la liqueur sulfurique sur de la glace cassée en petits morceaux, il se précipite un mélange d'acide benzoïque et de benzamide. J'ai séparé les cristaux par filtration sur du coton de verre et chauffé dans un tube à excès une portion du liquide filtré. Vers 50 à 60°, ce liquide a dégagé des gaz abondamment et par refroidissement il s'est déposé de l'acide benzoïque. Ce fait peut s'expliquer en admettant qu'il existait une petite quantité de ce dérivé nitrosé en solution dans l'acide sulfurique étendu et que ce dérivé nitrosé a été décomposé par la chaleur. Il est vrai qu'on peut aussi expliquer le phénomène autrement. La benzamide est plus soluble que l'acide benzoïque dans l'acide sulfurique étendu, et quand on chauffe elle est décomposée par l'acide nitreux en solution dans le même acide. L'acide benzoïque qui prend alors naissance, étant moins soluble dans l'eau que la benzamide, se dépose en partie.

Quoiqu'il en soit de l'existence ou de la non existence de la nitrosobenzamide, le fait de la transformation de la benzamide en acide benzoïque n'en reste pas moins établi.

Je me suis rendu compte qu'il était inutile de refroidir l'acide sulfurique au moment de l'introduction de la solution de nitrite de sodium ; il suffit de ne pas aller trop vite, de manière à ne pas dépasser 30-40°. On chauffe ensuite quelques instants à 40-50°, tant qu'il se dégage de l'azote et l'on précipite par l'eau. Il est important de ne pas ajouter plus que la quantité théoriquement nécessaire de nitrite de sodium, car, dans certains cas, il pourrait se produire une petite quantité d'acide nitré, dont il serait difficile de purifier l'acide que l'on veut préparer.

En ne mettant que juste la quantité de nitrite de sodium nécessaire, l'acide qui prend naissance est toujours accompagné d'une faible quantité d'amide inaltérée ; mais rien n'est plus simple que de l'en débarrasser. Il suffit de filtrer à la trompe les cristaux qui se sont déposés et de les traiter, après lavage à l'eau, par un excès d'ammoniaque ou de soude. On porte le mélange à l'ébullition, puis, quand la liqueur est refroidie, on la filtre. La liqueur filtrée contient le sel ammoniacal ou sodique de l'acide à l'état de pureté, il suffit de le décomposer par l'acide sulfurique étendu pour que l'acide se dépose.

Il n'est pas nécessaire non plus que l'amide soit dissoute dans l'acide sulfurique concentré pour pouvoir être transformée en acide par le moyen que je viens d'exposer. Il suffit que l'acide soit à une concentration de 90 0/0 et qu'il y en ait suffisamment pour dissoudre l'amide entièrement. Toutefois, j'ai reconnu qu'il restait, une fois l'opération terminée, un peu plus d'amide inaltérée que quand on opère avec l'acide concentré. Quand on emploie de l'acide à une concentration inférieure, le rendement diminue rapidement. J'ai tiré de cette observation le moyen de saponifier de la manière la plus commode et la plus rapide de grandes quantités de nitrile, et cela sans être obligé de purifier l'amide.

On transforme le nitrile en amide au moyen de l'acide sulfurique à 85°. Une fois la transformation terminée, ce dont on s'aperçoit à la disparition de l'odeur du nitrile, au lieu de verser dans l'eau la solution sulfurique, on l'abandonne au refroidissement. Une certaine partie de l'amide se dépose. Quand la liqueur est devenue froide, on ajoute alors dans cette liqueur sulfurique de l'acide concentré jusqu'à ce que l'amide soit redissoute. Il suffit, en général, d'une petite quantité de cet acide pour ramener cette dissolution. On a alors entre les mains une solution de l'amide dans de l'acide

sulfurique assez concentré pour que la transformation en acide puisse se faire dans de très bonnes conditions.

Au moyen de ce procédé, on peut, dans la même journée, saponifier une quantité quelconque d'un nitrile ; les réactions utilisées se faisant presque immédiatement et sans l'emploi si pénible des tubes scellés.

J'ai vérifié que la méthode réussissait parfaitement avec la benzonitrile. Le rendement m'a semblé théorique.

Je l'ai appliqué également avec le même succès au diméthylbenzonitrile (1.3.4), à cause duquel je l'avais cherchée.

Je me suis assuré qu'elle convenait aussi pour la saponification des deux naphtonitriles α et β , saponification qui est très pénible par les moyens ordinaires.

Enfin, elle peut aussi être employée avec les nitriles de la série grasse, mais il y a peu d'intérêt à appliquer à ces composés qui se laissent en général saponifier très aisément par les autres procédés.

Il est clair que la méthode est en défaut quand l'acide sulfurique polymérise ou décompose les nitriles à saponifier ; elle devient illusoire aussi quand l'acide sulfurique ne peut dissoudre le nitrile en question.

C'est un cas que j'ai rencontré une fois. On sait combien est difficile la préparation de l'acide triphénylacétique. Il faut chauffer à 200° en tubes scellés, le nitrile dissout dans l'acide acétique cristallisable avec de l'acide chlorhydrique fumant ; encore la transformation est-elle loin d'être totale (E. et O. Fischer, *D. ch. G.*, t. 11, p. 1598 ; *Bull.*, t. 33, p. 287).

Je me suis proposé de réaliser cette transformation par ma méthode, afin de lui donner un appui expérimental de plus ; mais j'ai échoué complètement, le triphénylacétonitrile ne se dissolvant même pas dans l'acide sulfurique concentré à la température de 150°.

(Faculté de médecine de Lyon, laboratoire de chimie organique.)

N° 69. — Sur les préparations du triphénylacétonitrile et du triphénylcarbinol ; par M. L. BOUVEAULT.

J'ai eu besoin de préparer une certaine quantité de triphénylacétonitrile pour des raisons exposées dans le mémoire précédent. J'ai voulu suivre la méthode indiquée par MM. E. et O. Fischer (*D. ch. G.*, t. 11, p. 1598 ; *Bull.*, t. 33, p. 287), et j'y ai rencontré de très grandes difficultés.

Ces auteurs obtiennent le triphénylacétonitrile en traitant le triphénylchlorométhane par le cyanure de mercure; la réaction se fait, disent-ils, avec un rendement presque théorique.

Malheureusement la préparation du triphénylchloro-méthane est des plus laborieuses; il doit être préparé en traitant le triphénylcarbinol par le perchlorure de phosphore. On est donc ramené à la préparation du triphénylcarbinol.

Le procédé indiqué par M. Fischer pour l'obtention de ce dernier corps consiste à abandonner au bain-marie le triphénylméthane en solution dans l'acide acétique cristallisable, avec un léger excès d'acide chromique (*D. ch. G.*, t. 14, p. 1944). Les auteurs ont oxydé de cette manière 10 à 15 grammes de triphénylméthane en l'espace d'une heure et demie. Il m'a été impossible de répéter l'expérience dans les conditions indiquées par eux.

Le triphénylméthane ne s'oxyde par l'acide chromique que très lentement et à l'ébullition de l'acide acétique. De plus, cet acide dissout très-peu le triphénylméthane, ce qui rend très difficile l'oxydation d'une quantité un peu importante de cet hydrocarbure.

On peut, au contraire, réaliser très commodément la préparation du triphénylcarbinol en décomposant par l'eau le triphénylbromométhane, comme l'a indiqué Hémilian (*D. ch. G.*, t. 7, p. 1206; *Bull.*, t. 23, p. 271). Mais la décomposition par l'eau, même bouillante, est lente à se faire et souvent incomplète; la réaction va beaucoup mieux si on additionne cette eau d'une solution de carbonate de sodium qui sature l'acide bromhydrique à mesure de sa formation.

Quant au triphénylbromométhane, on peut le préparer en très grande quantité et avec un excellent rendement en suivant un procédé indiqué par Allen et Kölliker (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 227, p. 107; *Bull.*, t. 45, p. 391), qui consiste à faire tomber goutte à goutte la quantité calculée de brome sur du triphénylméthane fondu et chauffé à 130°.

Le triphénylbromométhane étant un corps si facile à obtenir en quantité, j'ai songé à l'employer pour la préparation du triphénylacétonitrile. Elbs a annoncé (*D. ch. G.*, t. 17, p. 700) avoir réalisé cette transformation au moyen du cyanure de potassium, mais il n'indique pas de quelle manière il opère.

Je l'ai traité par le cyanure de mercure comme E. et O. Fischer ont fait avec le triphénylchlorométhane (*Ann. Ch. Ph.*, t. 194, p. 260). Je n'ai pas eu comme eux un rendement théorique, mais celui que j'ai obtenu est très satisfaisant.

Le produit de la réaction, qui est fortement coloré en brun, est

repris par le benzène bouillant qui laisse le bromure de mercure.

La solution benzénique est filtrée et distillée à consistance sirupeuse, puis reprise par de l'éther qui laisse une matière brune et dissout le triphénylacétonitrile. L'évaporation de l'éther abandonne ce composé bien cristallisé, mais un peu coloré. On l'a tout à fait pur en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther ou une seule fois dans l'acide acétique cristallisable, dans lequel il est fort peu soluble.

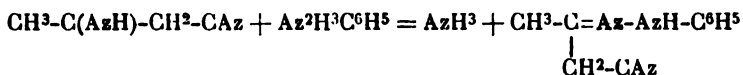
Le triphénylacétonitrile est très soluble dans le benzène, mais complètement insoluble dans l'alcool même bouillant.

Il est également tout à fait insoluble dans l'acide sulfurique concentré, ce qui m'a empêché de le transformer en amide ; par contre, il se dissout dans l'acide sulfurique fumant avec un vif dégagement de chaleur ; il se forme sans doute un dérivé sulfoné.

(Faculté de médecine de Lyon, laboratoire de chimie organique.)

**N° 70. — Sur la soi-disant hydrazone de la cyanacétone ;
par M. L. BOUVEAULT.**

Dans un des derniers fascicules du *Journal für prakt (Bull., t. 47, p. 131)*, M. Burns annonce avoir obtenu par l'action de la phénylhydrazine sur l'imido acétylacétonitrile (acétonitrile dimoléculaire, diacétonitrile, imidocyanacétone) $\text{CH}_3\text{-C(AzH)-CH}_2\text{-CAz}$ un composé fusible à 97° qu'il considère comme l'*hydrazone de la cyanacétone*

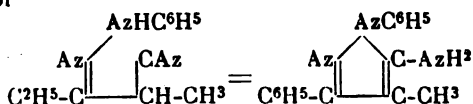


Ce composé est très stable, ne brunit ni à l'air ni à la lumière, se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique ; par évaporation de cette solution chlorhydrique, il se dépose de longs prismes qui constituent son chlorhydrate. En un mot, cette hydrazone ne possède aucune des propriétés des hydrazones.

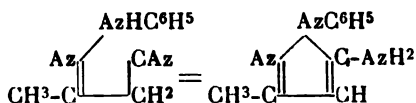
Il y a longtemps (1) déjà que j'ai obtenu, par un procédé aussi voisin que possible de celui employé par M. Burns, une hydrazone de cette série qui ne possédait pas non plus les propriétés communes aux hydrazones ; je veux parler de l'hydrazone du propionylpropionitrile, homologue bisupérieur de celle de l'acétylacétonitrile ou cyanacétone. J'ai fait voir alors que cette différence dans les propriétés tenait à une différence dans la constitution ; cette

(1) *Bulletin*, 3^e série, t. 4, p. 647.

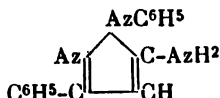
hydrazone a subi une transposition moléculaire qui en a fait un amidopyrazol



Il me semble qu'il en est de même pour le composé obtenu par M. Burns, qui doit avoir subi la transposition



Il en est de même sans doute pour l'hydrazone de la cyanacétophénone, décrite dans le même mémoire par M. Burns et qui doit être

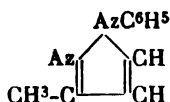


Néanmoins, il serait possible que la présence du groupe phényle ait donné de la stabilité à cette hydrazone.

Il sera facile à M. Burns de se convaincre de la justesse de mes vues en constatant sur ses soi-disant hydrazones, outre les propriétés singulières déjà décrites par lui, les réactions suivantes :

1° Ces composés distillent sans décomposition à la pression ordinaire. Le produit obtenu avec le cyanacétone doit distiller de 280 à 320°.

2° Ils se comportent vis-à-vis de l'acide nitreux à la façon des bases aromatiques primaires, en donnant des sels diazoïques. Ces sels diazoïques réagissent sur les phénates alcalins en donnant des matières colorantes azoïques ; ils sont réduits par l'alcool en fournissant un phénylpyrazol. Le dérivé de la cyanacétone doit fournir le *phénylméthylpyrazol*



qui est connu depuis longtemps.

J'espère que M. Burns voudra bien exécuter ces quelques expériences avec les intéressants matériaux qu'il a dans les mains et contribuer ainsi à établir la généralité d'une réaction qui peut

servir à préparer toute une série de dérivés encore inconnus du pyrazol (amido- et oxydérivés).

(Faculté de médecine de Lyon, laboratoire de chimie organique.)

N° 71. — Sur l'éther pyruvique et sur son produit de condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique; par M. P. GENVRESSE.

J'ai démontré (*Annales de chimie et de physique*, 6^e série, t. 34, p. 91) que sous l'influence de l'acide chlorhydrique l'éther acétylacétique se transforme en un produit de condensation, qui est l'éther carbonacétylacétique; l'éther pyruvique étant l'homologue inférieur de l'éther acétylacétique devait donner un produit de condensation analogue.

L'éther pyruvique ou propanonoate d'éthyle a été obtenu impur par M. Bottinger (*Ber.*, t. 14, p. 317) en traitant un mélange d'alcool et d'acide pyruvique par l'acide sulfurique. M. Stende a repris la préparation de cet éther par le procédé de M. Bottinger (*Lieb. Ann.*, t. 201, p. 25) et n'est pas non plus arrivé à l'obtenir pur.

Préparation de l'éther pyruvique pur. — On sature 100 grammes d'acide pyruvique et 200 grammes d'alcool absolu par de l'acide chlorhydrique sec, l'acide pyruvique et l'alcool étant placés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin; le liquide saturé est alors abandonné à lui-même pendant 24 heures et distillé; on recueille à part ce qui passe de 130 à 155°. Ce produit est ensuite rectifié à l'aide de l'appareil de MM. Lebel et Henninger. Je me suis servi dans cette opération d'un tube à cinq boules; le thermomètre s'est bientôt arrêté à 144°, et presque tout a passé à cette température.

La combustion du liquide ainsi obtenu indique que l'on a affaire à de l'éther pyruvique pur.

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁴ O ³ .
C	51.6	51.72
H	7.1	6.89

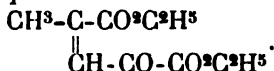
L'éther pyruvique est un liquide incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il bout à 144° sans décomposition sensible; des traces de matières charbonneuses restent toutefois au fond du ballon où il a distillé.

Traité en solution étherée par un courant de gaz ammoniac sec, à 18°, il se transforme en un produit cristallisé, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, très soluble dans l'eau.

Ce composé est instable; il ne tarde pas, en perdant de l'ammo-

niaque, à se transformer en un corps sirupeux qui, distillé dans le vide sous une pression de 100 millimètres, se décompose en partie; ce qui passe n'a pas de point d'ébullition fixé.

Méthyl-2-pentène-2-one-4-dioate d'éthyle



J'ai préparé ce corps en traitant l'éther pyruvique par l'acide chlorhydrique; le propanonoate d'éthyle étant placé dans un mélange de glace et de sel, je l'ai saturé par un courant d'acide chlorhydrique sec, et j'ai abandonné le tout à lui-même pendant une quinzaine de jours, et j'ai ensuite distillé dans le vide; une grande quantité de liquide a passé de 170 à 175°, sous une pression de 30 millimètres; ce produit recueilli et redistillé a repassé presque tout entier à la même température sous la même pression. L'analyse conduit à admettre qu'il résulte de la condensation de deux molécules d'éther pyruvique avec élimination d'une molécule d'eau.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ² .
C.....	55.94	56.07
H.....	6.8	6.5

On arriverait au même résultat en abandonnant à lui-même, pendant une quinzaine de jours, un mélange d'acide pyruvique et d'alcool absolu (1 partie d'acide pyruvique pour 2 d'alcool), saturé à froid d'acide chlorhydrique et en distillant ensuite.

Le méthylpentènonedioate d'éthyle est un liquide légèrement coloré en rose; il bout de 170 à 172°, sous une pression de 20 millimètres, sans décomposition, et vers 225° sous la pression ordinaire en se décomposant légèrement; sa densité est 1,161; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; l'eau ne le décompose pas, même à l'ébullition.

Pour déterminer la fonction de ce corps, je l'ai traité par l'eau de baryte et j'ai chauffé pendant un quart d'heure le mélange à l'ébullition au réfrigérant ascendant; le contenu du ballon est devenu blanchâtre; je me suis alors servi d'un réfrigérant descendant, et j'ai recueilli les premières portions du liquide qui passaient à la distillation; elles contenaient de l'alcool, comme je l'ai mis en évidence en y ajoutant du carbonate de potasse; le liqui le surnageant bouillait de 78 à 79°; c'était donc de l'alcool; j'étais parti de 80 grammes de matière et j'ai obtenu 15 grammes d'al-

cool ; la théorie pour la formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-C-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{CH-CO-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ en exigeait 17. J'avais donc affaire à un éther.

Le reste du liquide contenu dans le ballon ayant été filtré pour le débarrasser d'un peu de carbonate de baryte formé, a été traité par de l'acide sulfurique en quantité exactement équivalente pour précipiter toute la baryte contenue dans la liqueur ; le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte formé a été exposé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Acide méthyl-2-pentène-2-one-β-dioïque $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-C-CO}^2\text{H} \\ \parallel \\ \text{CH-CO-CO}^2\text{H} \end{array}$

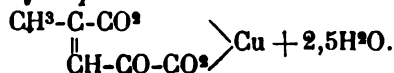
Cet acide est sirupeux ; il sent fortement le sucre brûlé. Je ne suis point parvenu à l'obtenir cristallisé ; il est insoluble dans l'eau, et il est fortement acide au papier de tournesol ; exposé longtemps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il brunit.

Méthyl-2-pentène-2-one-4-dioate d'argent $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-C-CO}^2\text{Ag} \\ \parallel \\ \text{CH-CO-CO}^2\text{Ag} \end{array}$

La solution de l'acide précédent, neutralisée exactement par la soude et traitée par le nitrate d'argent, a donné un précipité blanc, peu soluble dans l'eau et brunissant à la lumière. La combustion et le dosage de l'argent ont montré qu'on avait bien affaire au corps indiqué par la formule précédente.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}_4\text{Ag}^2$.
C	19.1	19.35
H	1.3	1.07
Ag.....	57.66	58.00

Méthyl-2-pentène-one-4-dioate de cuivre



Le méthylpentènonedioate de soude, traité par l'acétate de cuivre, donne dans la solution de ce dernier une coloration verte ; au bout de quelque temps, il se dépose de la liqueur une poudre d'un beau vert, qui est du méthylpentènonedioate de cuivre hydraté.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}_4\text{Cu} + 2,5\text{H}^2\text{O}$.
H ² O.....	16.97	17.00

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{10}O^4Cu$.
Cu	28.3	28.7

Ce sel est un peu soluble dans l'eau ; une trace d'acide sulfurique augmente beaucoup sa solubilité.

En résumé, 1° j'ai préparé l'éther pyruvique pur, 2° j'ai étudié son action sur le gaz ammoniaque, 3° j'ai obtenu pour la première fois l'acide méthyl-2-pentène-2-one-4-dioïque. J'ai préparé ses sels de cuivre et d'argent et son éther éthylique et par-là j'ai montré que l'éther pyruvique se comporte, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, comme l'éther acétylacétique.

M. Laporté, professeur au lycée Buffon, m'a rendu de grands services dans le cours de ce travail.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.

N° 72. — Oxyhématine, hématine réduite et hémochromogène ;
par MM. H. BERTIN-SANS et J. MOITESSIER.

Les auteurs qui ont étudié l'action des réducteurs sur l'oxyhématine ont opéré en présence soit d'ammoniaque libre, soit de matière albuminoïde. Le composé obtenu dans ces conditions présente un spectre caractéristique, découvert déjà par Stokes en 1864, et appelé par lui *spectre de l'hématine réduite*. Cette substance est désignée actuellement sous le nom d'*hémochromogène*, depuis que Hoppe-Seyler l'a identifiée avec le produit coloré de la décomposition de l'hémoglobine réduite. Ce dernier auteur a, de plus, signalé incidemment (*Zeitschrift für phys. Chemie*, Bd 2, S. 154) que la formation d'hémochromogène, lors de la réduction de l'oxyhématine, était facilitée par l'ammoniaque, l'albumine et un grand nombre de matières organiques.

Les expériences suivantes montrent que par l'action directe de divers réducteurs sur les solutions alcalines (non ammoniacales) d'oxyhématine pure, il se forme, non pas de l'hémochromogène, mais un composé caractérisé par un spectre spécial, que nous n'avons trouvé mentionné nulle part, et que nous désignerons sous le nom d'*hématine réduite* ; c'est ce composé qui fournit secondairement l'hémochromogène par l'action de l'ammoniaque, d'amines ou de matières albuminoïdes.

1° De l'oxyhématine pure, préparée par le procédé Cazeneuve, en solution dans de la soude à 1 0/0 (ou même à 1 0/00), présente un spectre d'absorption constitué par une bande unique à bords estompés, située entre C et D et dont le milieu correspond environ au $\lambda = 618$.

L'addition d'un sel réducteur, tel que sulfure neutre de potas-

sium, sulfure acide de sodium, sulfure ammonique, tartrate ferreux, hydrosulfite de sodium, fait disparaître rapidement la bande signalée plus haut et fait apparaître une bande analogue, dont le milieu coïncide sensiblement avec la raie D. Ce spectre n'est pas modifié par un excès d'agent réducteur (au bout de quelque temps, le liquide se trouble, mais le précipité formé, mis en suspension dans le liquide, présente le même spectre. Nous attribuons ce spectre à la formation d'hématine réduite; en effet, il suffit d'insuffler un peu d'air dans la solution pour oxyder cette hématine et faire reparaitre immédiatement le spectre de l'oxyhématine, cette oxyhématine pouvant être de nouveau facilement réduite par l'action du réducteur.

Nous avons pu obtenir la formation de l'hématine réduite, avec un spectre identique, en opérant sur de l'oxyhématine dissoute dans une solution alcoolique de soude ou dans une solution aqueuse de carbonate de soude.

2° Si à l'hématine réduite ainsi obtenue par l'action des réducteurs sur les solutions d'oxyhématine pure, on ajoute un léger excès d'ammoniaque ou de divers composés à fonction amine (éthylamine, aniline, glycolle, taurine), la bande de l'hématine réduite disparaît et la solution donne très nettement le spectre de l'hémochromogène. L'apparition de ce spectre est plus ou moins rapide suivant la nature et la quantité de la substance ajoutée.

Diverses amides et en particulier l'urée, essayées dans les mêmes conditions, ne nous ont pas donné d'hémochromogène.

3° Au contraire, des traces de matière albuminoïde produisent rapidement la transformation d'hématine réduite en hémochromogène. La dose d'albumine nécessaire est, en effet, excessivement minime : en faisant agir le sulfure de potassium sur des solutions d'oxyhématine dans la soude à 1 0/0 renfermant 0^{me},001 0/0 d'albumine d'œuf, et examinant le liquide sous une épaisseur de 6 à 7 centimètres, nous avons pu observer très nettement le spectre de l'hémochromogène. Nous l'avons obtenu aussi en ajoutant, à 2 centimètres cubes de solution d'oxyhématine dans la soude à 1 0/0 un peu de sulfure de potassium et quelques gouttes d'une solution d'albumine ne représentant en tout que 0^{me},05 d'albumine sèche (le liquide était examiné sous une épaisseur de 1^{cm}). Cette formation d'hémochromogène, dans les conditions que nous venons de signaler, constitue donc une réaction, sinon caractéristique, du moins *très sensible*, de l'albumine.

4° L'hémochromogène obtenu par l'action des réducteurs sur l'oxyhématine en présence d'ammoniaque, d'amines ou de matière

albuminoïde de l'œuf (1) redonne, sous l'influence de l'air, de l'oxyhématine, ou seulement de l'hématine réduite si la solution contient un excès de réducteur.

La position des deux bandes de l'hémochromogène, obtenu dans chacun des cas signalés, présente toutefois de légères variations selon la nature du corps azoté ajouté à l'hématine : le milieu de la première bande, la plus intense et la plus nettement délimitée, oscille autour du λ 560.

On peut se demander si ces variations spectrales sont dues à la différence d'action des diverses substances azotées sur l'hématine réduite ou simplement à la différence de composition du dissolvant ; dans ce dernier cas, l'hémochromogène se formerait toujours par l'action de l'ammoniaque sur l'hématine réduite, que cette ammoniaque soit ajoutée directement ou qu'elle se produise secondairement par l'action de la soude (qui sert à dissoudre l'hématine) sur les amines ou l'albumine. Cette dernière hypothèse nous paraît peu probable, particulièrement pour le cas de l'albumine. En effet si, pour dissoudre l'hématine, on remplace la soude par du carbonate de soude, on peut encore obtenir de l'hémochromogène par addition de réducteur et d'albumine. De plus, la formation d'hémochromogène a lieu en présence d'une trace d'albumine, et nécessite, au contraire, une quantité relativement considérable d'ammoniaque libre. Enfin, nous n'avons pu déceler, par le réactif de Nessler, la formation de traces d'ammoniaque en faisant agir la soude à 1 0/0 sur l'albumine. On peut donc supposer qu'il existe plusieurs hémochromogènes. Nous poursuivons actuellement des recherches en vue d'élucider cette question.

N° 73. — Action de l'oxyde de carbone sur l'hématine réduite et sur l'hémochromogène; par MM. H. BERTIN-SANS et J. MOITTESSIER.

Dans une note précédente (2) nous avons indiqué que, par l'action des réducteurs, les solutions alcalines d'oxyhématine pure donnent un composé que nous avons appelé *hématine réduite*, tandis que ces mêmes solutions donnent de l'hémochromogène si elles contiennent soit de l'ammoniaque, soit de l'albumine. Nous allons étudier l'action de l'oxyde de carbone sur ces divers produits de réduction de l'oxyhématine.

(1) Avec certaines matières albuminoïdes, et dans des conditions dont nous poursuivons l'étude, l'hémochromogène donne par oxydation un spectre à deux bandes analogue à celui de l'oxyhémoglobine.

(2) *Comptes rendus*, 20 février 1893.

1° Si l'on fait passer de l'oxyde de carbone dans une solution alcaline d'hématine réduite fraîchement préparée, la bande unique (milieu sur la raie D) que présentait son spectre est bientôt remplacée par deux bandes rappelant par leur position celles de la carboxyhémoglobine. Mais, à l'inverse de ce qui a lieu pour l'hémoglobine, l'oxyde de carbone fixé par l'hématine réduite est facilement déplacé par l'oxygène. Il suffit, en effet, d'insuffler quelques bulles d'air dans la solution de carboxyhématine pour voir reparaître très rapidement le spectre de l'hématine. Si cette insufflation n'a pas été trop prolongée, il reste dans la solution de l'oxyde de carbone dissous et le spectre de la carboxyhématine reparait dès que l'oxygène introduit a été consommé par un excès de réducteur. En opérant à l'abri de l'air, on voit que la combinaison est également détruite par un courant d'hydrogène ; mais la destruction est beaucoup plus lente : le spectre de la carboxyhématine ne s'affaiblit que peu à peu et ne disparaît que lorsque tout l'oxyde de carbone a été entraîné par le courant d'hydrogène. La solution présente alors du nouveau le spectre de l'hématine réduite.

2° Si l'on ajoute un excès d'ammoniaque aux solutions de carboxyhématine, obtenues comme nous venons de l'indiquer, le spectre change immédiatement d'aspect. Les deux bandes (dont les milieux correspondaient environ aux λ 569 et 531) sont remplacées par deux autres plus foncées et plus nettes dont les milieux coïncident avec les λ 590 et 546. La première, la plus foncée, est moins large et mieux délimitée que la seconde. On peut reproduire les mêmes apparences spectrales en faisant agir directement l'oxyde de carbone sur l'hémochromogène obtenu par l'action d'un réducteur sur les solutions *ammoniacales* d'oxyhématine. C'est précisément dans ces conditions que s'était placé Popoff (1) lorsqu'il a, le premier, combiné l'oxyde de carbone à l'hématine ; aussi a-t-il attribué à la carboxyhématine le spectre que nous venons de décrire en dernier lieu. L'ammoniaque ne modifie pas seulement les propriétés optiques de la carboxyhématine, elle lui communique aussi une stabilité plus grande : l'oxygène déplace bien encore l'oxyde de carbone, mais beaucoup plus lentement.

3° Ajoute-t-on un excès d'albumine à la solution de carboxyhématine, préparée comme nous l'avons indiqué dans notre premier paragraphe, le spectre ne subit pas de modifications appréciables, mais la combinaison devient beaucoup plus stable en présence de l'air, et l'addition d'ammoniaque n'altère plus son spectre. Il en

(1) *Centralblatt für die med. Wiss.* 1868, n° 42.

est exactement de même du composé formé par l'action de l'oxyde de carbone sur l'hémochromogène préparé en présence d'albumine. La carboxyhématine, dont Jæderholm (1) et Hoppe-Seyler (2) ont décrit les apparences spectrales, avait été obtenue dans des solutions contenant de l'albumine : aussi ses propriétés répondent-elles à celles que nous venons de signaler.

4° Les diverses propriétés de la carboxyhématine permettent de différencier facilement ce composé de la carboxyhémoglobine, malgré l'analogie de leurs spectres. La carboxyhématine se distingue par son instabilité, surtout en l'absence d'albumine ; dans ce cas, l'addition d'ammoniaque transforme le spectre de la carboxyhématine et constitue un procédé commode et rapide de diagnose.

En résumé, nous avons pu obtenir une combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hématine, en partant directement de l'hématine réduite sans avoir recours à l'hémochromogène. Sans affirmer que le composé formé dans ces conditions diffère absolument des combinaisons décrites par Popoff ou par Jæderholm et Hoppe-Seyler, il nous paraît présenter de plus grandes garanties de pureté, vu que les combinaisons signalées par ces auteurs peuvent être reproduites, avec leurs caractères propres, par l'addition de substances étrangères (albumine ou ammoniaque) à notre composé.

N° 74. — Sur la métaldéhyde ; par M. C. FRIEDEL.

Il y a quelque temps, M. J. Tröger a communiqué à la Société chimique de Berlin (*Berichte*, t. 35, p. 3316) une observation qu'il a faite sur un échantillon de métaldéhyde qui s'était transformé en grande partie en paralaldéhyde.

J'ai eu l'occasion dernièrement de constater un fait analogue. Un échantillon de métaldéhyde, qui avait été conservé depuis plusieurs années sans altération apparente, s'est trouvé transformé en un mélange de cristaux et d'un liquide. Le liquide est un mélange d'un peu d'aldéhyde avec beaucoup de paralaldéhyde, ainsi que le prouve le point d'ébullition qui s'élève rapidement jusqu'à 124-125°, et la propriété du liquide de cristalliser dans un mélange réfrigérant. La matière solide est de la métaldéhyde inaltérée.

Je me suis demandé quelle avait été la cause de cette transformation, et il m'a semblé qu'on ne pouvait guère la chercher que dans la température à laquelle l'échantillon pouvait avoir été soumis. On sait à quelle hauteur le thermomètre est monté

(1) *Nordiskt medicinskt Arkiv*, 6, n° 1 u. 21.

(2) *Zeitschrift für physiol. Chemie*, 13, S. 477.

pendant l'été dernier, et la salle où est conservée la collection de produits chimiques du laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences, située dans les bâtiments provisoires de la rue Michelet, immédiatement sous la toiture en zinc, avait pu acquérir et conserver pendant quelque temps une température notablement plus haute. Malheureusement des observations précises n'ont pas été faites sur ce point.

J'ai voulu m'assurer si, en chauffant la métaldéhyde à une température voisine de celle qui avait pu régner dans la collection, on pourrait la transformer en paralaldéhyde. On sait déjà qu'elle est convertie totalement en aldéhyde lorsqu'elle est chauffée en vase clos à 120°.

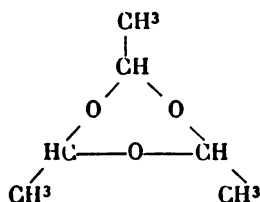
Ayant maintenu un tube scellé, dans lequel avaient été introduits quelques grammes de métaldéhyde sèche, à une température de 60-65° dans un bain-marie pendant quelques heures, cinq ou six jours de suite, j'ai reconnu que plus de la moitié de la métaldéhyde était convertie en un liquide formé de paralaldéhyde mélangée avec un peu d'aldéhyde ordinaire.

Il résulte de là que la transformation de l'échantillon de la collection peut bien être regardée comme due à la température exceptionnelle et prolongée de l'été dernier.

La question du poids moléculaire de la métaldéhyde semble tranchée par les expériences sur sa densité de vapeur faites par MM. Hanriot et Oeconomidès, et par les déterminations cryoscopiques de M. Tröger.

Les unes et les autres, quoique n'ayant pas donné des résultats irréprochables, parlent en faveur de l'identité de ce poids moléculaire avec celui de la paralaldéhyde, c'est-à-dire pour une valeur triple de celle de l'aldéhyde.

A quoi donc attribuer la différence qui existe entre ces deux composés ? Il est évident, en raison de cette facile transformation de tous deux en aldéhyde, que les trois molécules aldéhydiques doivent être liées entre elles par l'oxygène et non par le carbone. Cela étant, on arrive à l'arrangement suivant qui doit s'appliquer aussi bien à l'un qu'à l'autre des deux isomères :



Or, cette formule, considérée au point de vue stéréochimique, permet fort bien de concevoir deux isomères : en effet, nous avons un anneau de trois atomes de carbone reliés par trois atomes d'oxygène et auquel peuvent s'appliquer les considérations que M. A. de Baeyer a le premier émis au sujet des anneaux benzéniques. Nous aurons là aussi un composé *cis* dans lequel les trois groupes CH_3 , reliés à chacun des trois atomes de carbone de l'anneau, se trouveront du même côté du plan de l'anneau, et un composé *trans* dans lequel un des groupes CH_3 sera placé en arrière, les deux autres étant en avant.

Il semble bien qu'une pareille explication soit satisfaisante pour ce cas d'isomérisie qui n'était pas jusqu'ici interprété. La très facile transformation de la métaldéhyde en paraldéhyde paraît lui donner appui. Elle n'est d'ailleurs guère susceptible d'une vérification directe.

On aurait pu espérer en trouver au moins une indirecte dans l'étude des formes cristallines des deux isomères.

La métaldéhyde cristallise dans le type clinorhombique, ce qui correspondrait comme symétrie au dérivé *trans*.

Quant à la paraldéhyde, sa forme cristalline est inconnue. Elle devrait, si la symétrie cristalline était en relation avec la formule *cis* indiquée plus haut, être rhomboédrique. En examinant au microscope polarisant les lames cristallines obtenues sur un verre de montre refroidi avec le chlorure de méthyle, il m'a été impossible de reconnaître à quel type elles appartenaient.

Cet examen pourra être repris, avec plus de chances de succès, par une température d'hiver.

N° 75. — Sur un nouveau mode de préparation de l'acide acrylique (propénoïque); par M. C. MOUREU.

On indique dans les livres trois procédés de préparation de l'acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$.

1° *Procédé Claus*. — On oxyde l'acroléine par l'oxyde d'argent;

2° *Procédé Caspary et Tollens*. — On réduit l'acide $\alpha\beta$ -dibromopropionique par le zinc et l'acide sulfurique;

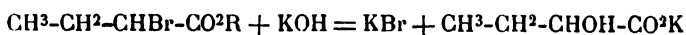
3° *Procédé Wisliscenus*. — On distille l'acide β -iodopropionique avec de l'oxyde de plomb.

Me proposant de faire un travail d'ensemble sur l'acide acrylique, j'ai cherché parmi ces procédés quel était le plus avantageux, et si des perfectionnements pouvaient y être apportés. Chacun d'eux a été examiné en détail. Aucun ne m'a permis de préparer l'acide acrylique pur en grande quantité. Comme j'avais

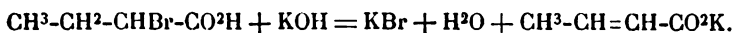
besoin de pouvoir disposer de quantités assez considérables de matière première, j'ai dû renoncer aux procédés connus et en chercher un plus avantageux.

Il résulte des travaux de MM. Fittig et Engelhorn, Thomson, Duvillier, que les acides halogénés, traités par l'eau et les alcalis à chaud, se comportent différemment suivant la place de l'élément halogène.

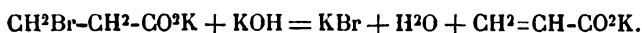
1° Si l'halogène est en α , c'est l'acide alcool secondaire qui prend naissance. Ex. :



en même temps qu'une petite quantité d'acide non saturé. Ex. :

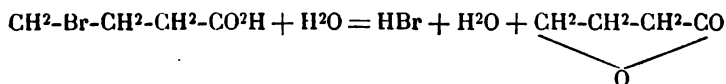


2° Si l'halogène est en position β , presque tout l'acide est transformé en acide non saturé correspondant. Ex. :



D'ailleurs, lorsque l'halogène est remplacé partiellement par l'oxhydryle, l'acide β -alcoolique formé n'est pas stable, et perd facilement une molécule d'eau en créant la double liaison.

3° Quand l'élément halogène est en γ , le traitement à l'eau donne lieu à la formation des lactones ou olides, découvertes par M. Fittig. Ex. :



La position δ conduit tout aussi facilement à des anhydrides analogues.

D'après ce qui précède, on devait, pour avoir l'acide acrylique, s'adresser à l'acide β -chloro ou β -bromopropionique. Il fallait donc, avant toutes choses, pouvoir obtenir facilement l'un ou l'autre de ces deux acides halogénés.

Nous inspirant des travaux de MM. Grimaux et Adam, Gauthier et Cartmel, Krestownikoff, Lederer, M. Darzens, qui travaillait d'ailleurs dans une direction complètement différente de la mienne, et moi, nous nous sommes arrêtés au procédé opératoire suivant :

Préparation de l'acide β -chloropropionique. — On sature de gaz chlorhydrique bien sec de l'acroléine $\text{CH}_2\text{=CH-CHO}$ préalablement séchée sur le chlorure de calcium, et refroidie par un mélange de glace et de sel. L'absorption du gaz est très nette ;

820 grammes d'acroléine fixent 355 grammes de gaz HCl, et donnent 1,170 grammes d'aldéhyde β -chloropropionique $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CHO}$, soit 87 0/0 de la théorie.

Le produit brut de la réaction est constitué par un liquide sirupeux à odeur forte, qui se prend quelquefois en masse du jour au lendemain, par suite de la formation d'un polymère solide $(\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CHO})^n$, très bien cristallisé, et déjà décrit par les auteurs qui ont les premiers chlorhydraté l'acroléine.

Ce produit brut, oxydé par l'acide nitrique, se transforme quantitativement en acide β -chloropropionique $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, quand on opère de la façon suivante.

A 90 grammes d'acide nitrique fumant, de densité 1,47, on ajoute peu à peu 50 grammes d'aldéhyde β -chloropropionique. La réaction est vive, et il faut la modérer en plongeant dans de l'eau froide le ballon contenant l'acide nitrique. Avant d'ajouter de nouvelles doses d'aldéhyde, il faut attendre que la dose précédente ait complètement réagi. Finalement, pour achever la réaction, on chauffe au bain-marie tant qu'on aperçoit des vapeurs nitreuses.

Le contenu du ballon, entouré de glace, se solidifie rapidement. On l'introduit dans un entonnoir à double paroi, permettant l'addition de glace pilée entre les deux enveloppes; on l'essore à la trompe, en mettant de côté l'huile qui s'écoule. On recueille ainsi sur l'entonnoir les deux tiers de l'acide. Pour le débarrasser de l'huile qui l'imprègne, on l'étend dans un lieu frais sur des doubles de papier buvard, et on l'abandonne finalement dans le vide sur de la chaux vive concassée. Il est alors tout à fait pur, et se présente sous la forme de cristaux blancs nacrés, fondant à 41°.

L'huile d'essorage est étendue de deux fois son volume d'eau et épuisée à l'éther; la solution étherée est séchée sur le chlorure de calcium. Après la distillation de l'éther, le résidu est constitué par de l'acide β -chloropropionique. On le chauffe longtemps au bain-marie pour chasser les dernières traces d'éther et d'humidité. Par refroidissement, il cristallise dans toute sa masse; il est coloré en jaune, mais dans un état de pureté suffisante pour pouvoir servir à la préparation de l'acide acrylique.

Les rendements atteignent 90 0/0 de la théorie.

Préparation de l'acide β -bromopropionique. — On opère exactement comme pour l'acide β -chloropropionique; les rendements sont de 65 0/0 de la théorie. Ce corps, déjà obtenu par Lederer, est blanc et bien cristallisé; il fond à 62°.

L'acide β -chloro et l'acide β -bromopropionique peuvent servir

indifféremment à la préparation de l'acide acrylique. J'emploie de préférence le premier, qui est le plus facile à obtenir.

Préparation de l'acide acrylique. — On chauffe au réfrigérant à reflux, pendant quatre à cinq heures, 108^{gr},5 (1 mol.) d'acide β -chloropropionique, avec une solution aqueuse de potasse ou de soude. La proportion d'alcali, préalablement titré, est supérieure de 10 0/0 à la quantité théorique (2 mol.) ; le volume du liquide doit être de 1500 centimètres cubes environ. Après refroidissement de la liqueur, on ajoute de l'acide sulfurique dilué en quantité exactement calculée, de façon à saturer l'alcali en excès, et à déplacer une molécule d'acide acrylique qui a pris naissance. On distille alors, en remplaçant au fur et à mesure l'eau qui s'évapore. L'acide acrylique passe presque tout entier dans les deux premiers litres d'eau distillée ; on continue cependant jusqu'à ce que le tournesol ne soit qu'à peine rouge. Arrivé à ce terme, on a recueilli environ 4 litres d'eau acide.

Le liquide distillé constitue une solution aqueuse pure d'acide acrylique. Un titrage acidimétrique indique que le rendement est de 80 0/0 de la théorie.

Afin de montrer que l'acide obtenu est bien de l'acide acrylique pur, j'en ai préparé et analysé le sel de plomb et le sel de sodium.

Acrylate de plomb ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}^2$)²Pb. — La solution acide est traitée à chaud par l'oxyde de plomb en excès ; après refroidissement, on filtre, on sature de gaz carbonique, et, après une double filtration, on évapore dans le vide.

Dosage du plomb.

	Trouvé.	Calculé pour ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}^2$) ² Pb.
Plomb.....	59.49	59.24

Acrylate de sodium $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}^2\text{Na}$. — En préparant ce corps, j'ai voulu m'assurer que, lors du traitement de la solution acide par l'oxyde de plomb dans l'opération précédente, aucun sel de plomb insoluble d'un acide quelconque n'était resté sur le filtre, c'est-à-dire qu'aucune espèce de purification de l'acide acrylique n'avait été faite, et que l'acide obtenu était de l'acide acrylique chimiquement pur.

On sature une solution aqueuse de soude pure par la solution acide en présence de phtaléine de phénol. On évapore à sec au bain-marie, on sèche le sel à 150°. On constate sur une petite por-

tion que, dissoute dans l'eau distillée, elle est neutre au tournesol et à la phtaléine du phénol.

Dosage du sodium.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CO}^2\text{Na}$.
Sodium.....	24.32	24.47

Rendements. — Ce procédé de préparation de l'acide acrylique est aussi avantageux qu'on peut le désirer ; 1000 grammes d'acroléine donnent à l'état de pureté 750 grammes d'acide acrylique.

Chlorure d'acryle (1) ou chlorure de propényle.

C'est le plus simple des chlorures d'acides non saturés. Il s'obtient facilement par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le sel de sodium de l'acide acrylique, d'après l'équation :



Préparation. — On prend :

Acrylate de sodium finement pulvérisé et séché à 150° ...	40 ^{gr}
Oxychlorure de phosphore	31

Dans une cornue tubulée d'environ 250 centimètres cubes, on introduit l'acrylate de sodium, délayé dans son poids d'huile de vaseline. On verse l'oxychlorure de phosphore goutte à goutte à l'aide d'un tube à brome. On modère la réaction en agitant constamment la cornue, qu'on refroidit par immersion dans l'eau froide ; on la termine en chauffant au réfrigérant ascendant pendant un quart d'heure ; finalement on distille au bain d'huile, dont la température est élevée progressivement jusque vers 180°. Le liquide passant à la distillation est recueilli avec les précautions nécessaires, afin d'éviter l'accès de l'humidité.

On réunit les produits provenant de quatre ou cinq opérations ; le tout est rectifié au tube Lebel Henninger à 5 boules. La plus grande partie passe entre 75 et 80° ; la portion bouillant entre 80 et 90°, redistillée, passe entièrement avant 80°, et est jointe à la précédente. Le tout est redistillé au bain d'huile sur quelques grammes d'acrylate de sodium, qui retient les dernières traces de POCl^3 .

Dans une dernière rectification, le produit passe presque tout entier entre 75 et 76° ; cette portion est du chlorure d'acryle pur.

(1) Au lieu de chlorure d'acrylyle par euphonie.

Il reste dans le ballon à distillation un faible résidu, constitué surtout par de l'anhydride acrylique.

Les rendements atteignent 60 0/0 de la théorie.

Remarque. — L'huile de vaseline a pour but de favoriser le contact intime de l'oxychlorure et du sel de sodium; n'étant pas volatile avant 300°, elle a sur d'autres liquides neutres (éther, xylène, etc.), que j'ai essayés, l'avantage de pouvoir être séparée très facilement du chlorure d'acide par une simple distillation. L'emploi de l'huile de vaseline, comme corps inerte et ne devant jouer qu'un rôle purement mécanique, pourrait rendre des services dans beaucoup d'autres opérations analogues.

Les analyses montrent que le liquide bouillant à 75-76° est bien le chlorure d'acryle $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COCl}$ attendu.

1° Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COCl}$.
Chlore.....	39.09	39.22

2° Titrage acidimétrique.

0^{gr},5521 de chlorure, dissous dans 500^{cc} d'eau distillée, neutralisent 12^{cc},1 de solution alcaline telle que 10^{cc},1 correspondent à 10^{cc} d'acide sulfurique normal. La théorie exige 12^{cc},3.

3° Densité de vapeur.

(Appareil V. MEYER, dans la vapeur d'aniline à 183°.)

	Trouvé.	Calculé.
Densité.....	3.16	3.13

4° Fixation du brome.

0^{gr},323 de chlorure, dissous dans 20^{cc} de chloroforme absorbent la quantité calculée de brome, soit 0^{gr},571, ce que l'on reconnaît à la décoloration complète de la liqueur.

Propriétés. — Le chlorure d'acryle $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COCl}$ est un liquide incolore, mobile, fumant à l'air comme tous les chlorures d'acides. Il n'existe peut-être pas de corps dont la vapeur pique les yeux avec autant d'intensité; elle provoque immédiatement le larmolement. Cette action si violente sur les yeux n'est d'ailleurs que momentanée, et il suffit de passer quelques instants au grand air pour qu'on cesse aussitôt d'en être incommodé.

Le chlorure d'acryle bout à 75-76° sous la pression normale. Sa densité à 0° est 1,14.

Comme tous les chlorures d'acides, il est facilement décomposé

par l'eau ; il absorbe le brome à froid en donnant le chlorure de $\alpha\beta$ -dibromopropionyle, qui sera décrit ultérieurement ; cette fixation ne se fait facilement qu'avec le concours de la lumière solaire.

Il s'altère spontanément avec le temps. Tantôt ce sont des flocons blanchâtres qui se déposent au fond du vase qui le contient, tantôt le liquide prend peu à peu une consistance sirupeuse d'abord, gélatineuse ensuite ; dans les deux cas, l'odeur de chlorure d'acryle va s'affaiblissant de plus en plus.

Chlorure de $\alpha\beta$ -dibromopropionyle ou chlorure de 2.3-dibromopropanoyle.

Préparation. — Ce corps s'obtient facilement par addition de brome au chlorure d'acryle. 5^{gr},50 de chlorure sont dissous dans 15 centimètres cubes de chloroforme sec ; on ajoute 9^{gr},70 de brome en solution chloroformique au 10° ; après un quart d'heure d'exposition au soleil, tout le brome est absorbé ; on n'obtient pas le moindre dégagement d'acide bromhydrique.

On distille au bain-marie le chloroforme ; le résidu est rectifié, à la pression ordinaire d'abord, dans le vide ensuite. A la pression ordinaire, il passe à 191-193° légèrement coloré en jaune ; sous 37 millimètres de pression, il bout entre 97° et 99° et est alors complètement incolore.

Dosage du chlore et du brome.

	Trouvé.	Calculé pour CH ^{Br} Br-CHBr-COCl
Chlore.....	14.05	14.19
Brôme.....	62.93	63.87

La proportion de brome est un peu faible ; cela provient de ce que le chlorure de dibromopropionyle perd un peu de brome à la distillation.

Propriétés. — C'est un liquide lourd, incolore quand il est pur. Il bout sous la pression normale à 191-193° avec une légère décomposition, et en perdant un peu de brome. Il prend avec le temps une légère teinte jaune ; cette altération est rapide à la lumière solaire. La densité à 0° est 2,181. Il est lentement décomposé par l'eau à froid, rapidement à chaud, en acide chlorhydrique et acide $\alpha\beta$ -dibromopropionique fondant à 64°.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

CHIMIE INDUSTRIELLE.

**N° 76. — Revue des matières colorantes ;
par M. Ed. EHMANN.**

La fabrication des matières colorantes artificielles est assurément, parmi les industries chimiques, une de celles qui ont exercé au plus haut point la sagacité des chimistes. Lorsque l'on eût étudié la structure des couleurs connues, que l'on eut déterminé les rapports entre leurs constitutions et leurs propriétés tinctoriales, que leur importance industrielle fut démontrée, une pléiade de chimistes se lancèrent dans ces recherches et s'ingénièrent, soit à créer des séries nouvelles, soit à modifier les produits anciens par l'utilisation des réactions générales de la chimie organique. — Les violets, les bleus, les verts d'aniline, la synthèse de l'alizarine, les couleurs azoïques, les phtaléines, les synthèses des dérivés du triphénylméthane au moyen de l'oxychlorure du carbone, les couleurs aziniques et oxaziniques, les matières colorantes dites substantives, c'est-à-dire qui teignent directement le coton, etc., sont autant de conquêtes industrielles réalisées en mettant à profit les progrès scientifiques modernes.

Mais ces étapes n'ont pas été franchies sans un énorme effort et une accumulation considérable de travaux. — Cette activité industrielle, loin de diminuer, progresse chaque jour, aussi est-il difficile pour quiconque ne s'occupe pas exclusivement de cette branche de l'industrie, de se tenir au courant des nombreux brevets pris chaque année, et de rattacher aux recherches industrielles les mémoires scientifiques publiés sur ce chapitre de la chimie. De plus, il ne suffit pas de connaître les faits, encore faut-il savoir apprécier leur importance industrielle. Il est évidemment intéressant de trouver une couleur nouvelle possédant de l'éclat et de la beauté, mais il est indispensable, pour que ce produit ait une valeur industrielle, qu'il offre un avantage sur les nombreuses couleurs préparées antérieurement et qu'il réponde aux besoins et aux exigences des consommateurs ; il faut que le nouveau produit soit d'un prix abordable, qu'il soit résistant, et enfin que son procédé d'application soit pratique.

Parmi les matières colorantes qui arrivent au jour chaque année, le coloriste en rejette le plus grand nombre, puis, s'il y a lieu, par

un choix judicieux et suivant ses besoins, il insiste plus particulièrement sur l'une des quatre qualités fondamentales des matières colorantes : le prix, la beauté, la solidité, la facilité d'application.

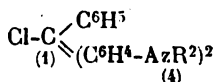
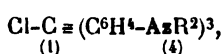
En nous inspirant de ces considérations, nous avons l'intention, au moyen de nos revues trimestrielles, de tenir les lecteurs du *Bulletin industriel* au courant des découvertes saillantes réalisées dans le domaine des couleurs, d'une part au point de vue de leur préparation et des réactions qui leur donnent naissance, et d'autre part au point de vue de leurs applications pratiques en teinture et en impression.

Le cadre restreint qui nous est réservé ne nous permettra pas de discuter les formules attribuées aux matières colorantes ; bien qu'un grand nombre d'entre elles n'aient été l'objet d'aucune étude scientifique, nous emploierons néanmoins les formules développées afin d'établir un lien entre les nombreux produits que nous aurons l'occasion de citer ; ces schémas permettent en tous cas de faire ressortir des faits qui autrement demanderaient de longues explications. La seule inspection de ces formules indique bien souvent les procédés de préparation des substances, leurs caractères chimiques, leurs moyens d'application et les réactions qu'elles seront susceptibles de fournir dans la suite ; nous les proposons donc pour fixer les idées et comme un moyen mnémotechnique.

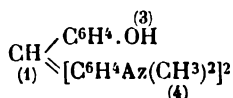
I. — *Triphénylméthane et diphénylméthane.*

Au groupe du triphénylméthane se rattachent les couleurs artificielles les plus anciennes ; la fuchsine, le violet de Paris, les verts, les bleus d'aniline, ont, malgré l'apparition des produits nouveaux, conservé une grande importance. Grâce à la découverte des phtaléines qui amena la série des éosines, phloxines, rose bengale, rhodamine, par les synthèses à l'oxychlorure de carbone, qui permirent de préparer le violet hexaméthylé, le bleu victoria, l'auramine, etc., un grand nombre de produits remarquables vinrent se greffer sur les premiers et contribuèrent à donner à cette série une réelle importance.

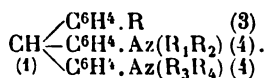
Dérivés méta-substitués. — Les fuchsines, les bleus, les violets, les verts d'aniline sont des dérivés amidés du triphénylméthane para-substitués par rapport au carbone méthanique ; ils possèdent les formules suivantes :



Les premiers essais synthétiques tentés dans le but de produire des dérivés méta et orthosubstitués n'avaient pas semblé devoir conduire à des résultats intéressants, lorsque la découverte du *bleu patenté* (*patent bleue*) fit au contraire ressortir l'intérêt que possèdent, au point de vue de leur solidité et de leurs qualités tinctoriales, certains méta-dérivés du triphénylméthane. On obtient le bleu patenté en remplaçant dans la préparation du vert malachite la benzaldéhyde par de la *métanitrobenzaldéhyde*. On fait réagir en présence d'un agent de condensation, tel que le chlorure de zinc, deux molécules de diméthylaniline et une molécule de métanitrobenzaldéhyde, puis on réduit le produit de condensation, on diazote et on décompose le dérivé diazoïque par de l'eau chaude; on obtient ainsi la leucobase du *vert malachite métahydroxilé*;



qui, sulfuré puis oxydé, constitue l'un des bleus commerciaux. — Il existe en effet une grande variété de ces produits, la réaction s'appliquant à toute la série des amines tertiaires et des aldéhydes méta-substituées (métaamidobenzaldéhyde) et des dérivés mono et dialcoylés, métachlorobenzaldéhyde, aldéhyde métacyanée, ainsi que les éthers et la méthoxybenzaldéhyde et les dérivés de la méta-sulfoaldéhyde). — La formule générale des leucobases de ces produits peut être exprimée par le schéma suivant :

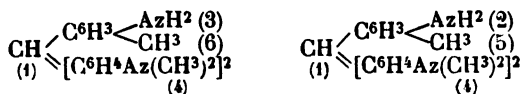


Les dérivés méta-hydroxylés et méta-amidés sont spécialement l'objet d'une fabrication industrielle.

Ces bleus teignent la laine en bain acide et donnent du vert bleu résistant à la lumière et au foulon; ils *unissent* bien et sont susceptibles d'être employés avantageusement à l'état de mélange avec les couleurs acides, cette dernière propriété a été l'une des principales causes de la réussite du produit. — Les bleus patentés donnent par oxydation des matières colorantes bleu indigo nommées *cyanines*. — Elles se fixent sur laine comme les précédentes et semblent être douées de la même solidité.

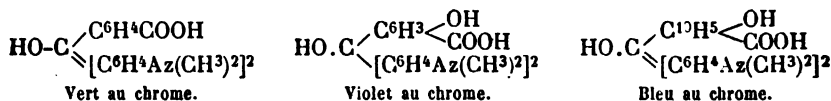
On a obtenu des produits analogues aux bleus patentés en partant, non pas des aldéhydes méta-substituées, mais du tétraméthyl-diamidobenzhydrol $\text{HO} \cdot \text{CH} [\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az} (\text{CH}_3)_2]^2$, que l'on condense

avec une amine dont la position para est occupée. Avec la paratoluidine on obtient, selon l'acide avec lequel on opère le mélange chlorhydrique ou sulfurique des deux leucobases suivantes :



qui, benzylées, sulfurées et oxydées, donnent des bleu-verts très solides, la soudure ayant lieu, comme on voit, soit en méta, soit en ortho par rapport au carbone central. Le tétraméthylldiamidobenzhydrol lui-même teint le coton lainé en bleu, toutefois sa grande instabilité s'est opposée à tout emploi industriel; mais il est fréquemment employé comme matière première en raison de la facilité avec laquelle il se soude aux corps aromatiques. La préparation du violet hexaméthylé par la condensation de l'hydrol avec la diméthylaniline n'a pu lutter, il est vrai, avec la synthèse à l'oxychlorure de carbone, par contre, cet hydrol a été employé pour la préparation de produits carboxylés et phénoliques.

Couleurs à mordants. — On condense aisément l'hydrol avec les phénols, les acides et les oxyacides. Avec l'acide benzoïque, l'acide salicylique et l'acide α -oxynaphtoïque, on a obtenu les leucobases de matières colorantes que l'on prépare industriellement sous les noms de *vert au chrome*, *bleu au chrome* et *violet au chrome*. Étant donnés leurs caractères chimiques et leur mode de formation, on peut leur attribuer les formules suivantes :



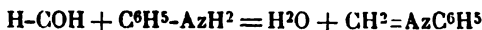
Tous trois possèdent la propriété de former sur les fibres des laques métalliques colorées, mais ces produits sont plus stables à la lumière.

Nous trouvons ici un premier exemple de matières colorantes dites *couleurs à mordants*, c'est-à-dire, possédant la propriété de teindre les tissus imprégnés de mordants métalliques. Nous étudierons plus loin les rapports qui existent entre les constitutions de ces substances et leurs propriétés tinctoriales. Les couleurs à mordants ont trouvé, d'une façon générale, deux débouchés principaux : 1° Pour la teinture et l'impression du coton où elles possèdent le grand avantage de se fixer comme les couleurs d'alizarine et par suite de pouvoir être employées concurremment avec

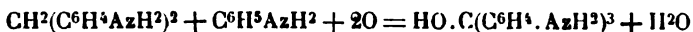
elles ; 2° pour la teinture de la laine chromée, car elles donnent généralement des nuances résistant au foulon.

Fuchsine. — Il est assurément étrange que, malgré les progrès incessants de la chimie aromatique, on ne soit pas arrivé à remplacer les anciens procédés de préparation de la fuchsine à la nitrobenzine et à l'arsenic ; on sait qu'ils sont loin de fournir des rendements satisfaisants. Dans leurs travaux publiés sur ce sujet, MM. Fischer avaient indiqué des synthèses basées sur l'emploi de la paranitro et de la paramidobenzaldéhyde, mais on rencontrait de sérieuses difficultés dans la dernière phase de l'opération qui consiste à oxyder le triamidotriphénylméthane pour le transformer en carbinol. On a réalisé récemment deux synthèses qu'il est intéressant de signaler.

Le premier procédé consiste à préparer le diamidodiphénylméthane et à le faire réagir sur de l'aniline en présence d'un oxydant. Pour cela, on traite en solution aqueuse de la formaldéhyde par de l'aniline, de façon à obtenir l'*anhydroformaldéhydeaniline*.

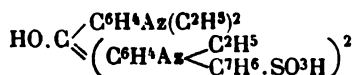


On condense ensuite cette substance avec deux autres molécules d'aniline en présence d'oxydants tels que la nitrobenzine ou l'acide arsénique.



On voit que le principe de cette réaction consiste à condenser la troisième molécule d'amine avec diamidodiphénylméthane et à oxyder simultanément. On peut remplacer d'ailleurs l'aniline par des mélanges appropriés d'amines. La synthèse peut être faite en deux ou trois phases ; dans les deux cas, la masse obtenue est traitée comme les préparations ordinaires de fuchsine.

La réaction n'est pas applicable seulement à la préparation de la fuchsine, on peut employer aussi les dérivés de substitution du diamidodiphénylméthane. Un mélange de dibenzyl diamidodiphénylméthane-disulfoné et de diéthylaniline, traité en solution aqueuse par l'acide chromique donnera le *violet de formyle*

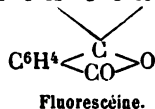
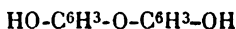
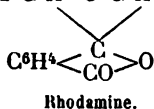
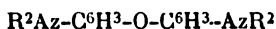


qui est employé pour la teinture de la laine et possède la propriété de résister aux alcalis.

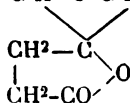
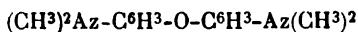
Le second procédé de préparation de la fuchsine consiste à traiter à l'air libre ou sous pression de l'aniline, de la toluidine ou des mélanges de ces amines par de l'acide *sulfométhylque* $\text{SO}_2\text{--}\text{C}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ en présence d'oxydants ; l'acide sulfométhylque fournit, dans ce cas, le carbone central.

Le procédé à la formaldéhyde fonctionne en grand, mais nous ne savons pas s'il pourra définitivement lutter avec les anciennes méthodes, tant au point de vue économique qu'au point de vue de la qualité du produit obtenu.

Phtaléines. — Les rhodamines ont pris, comme on sait, une grande extension ; elles sont employées pour la teinture de la soie et la teinture du coton en nuances claires. Rappelons que l'on prépare la rhodamine et la fluorescéine d'une façon analogue en faisant réagir en présence d'un agent de condensation l'anhydride phtalique, d'une part sur les dialcoylméta-amidophénols et d'autre part sur la résorcine :

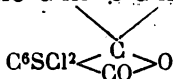
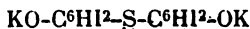


en remplaçant dans la rhodamine méthylée l'anhydride phtalique par de l'anhydride succinique, on obtient la *Rhodamine S*



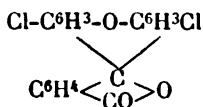
qui teint le coton non mordancé en un beau rose et donne sur soie des nuances très appréciées ; on l'emploie spécialement pour la teinture des tissus mélangés.

La *cyclamine* est une éosine sulfurée obtenue en traitant par de l'iode la thiochlorofluorescéine ; on lui attribue la formule :

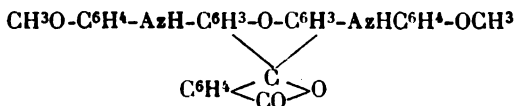


Un des procédés de synthèse des rhodamines consiste à faire

réagir sur des amines grasses ou aromatiques le *chlorure de fluorescéine*

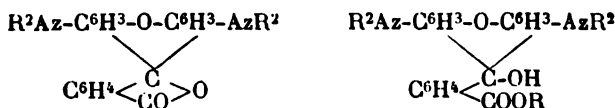


qu'on obtient en traitant la fluorescéine par du perchlorure de phosphore. En appliquant cette réaction à l'*orthoanisidine*, on obtient la phtaléine suivante :



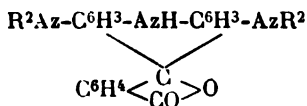
Après sulfonation elle donne la *Violamine*, matière colorante qui teint la laine et la soie en rouge violacé.

Les *Anisotines* sont de nouvelles phtaléines obtenues en transformant les rhodamines en produits plus alcoylés. On les chauffe avec des chlorures, bromures et iodures de méthyle, de benzyle ; la rhodamine se trouve probablement éthérisée dans le carbonyle phtalique.



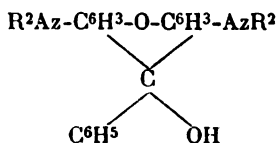
Ces nouvelles matières colorantes sont en général plus bleues que les rhodamines dont elles dérivent, et sont plus solides que les autres phtaléines ; elles donnent sur coton non mordancé, des roses analogues à la rhodamine S citée plus haut, sur soie de beaux roses fluorescents. Les rhodamines sont susceptibles de fournir d'autres produits de transformation, ainsi la *rhodamine CG* est un produit très jaune obtenu en chauffant la rhodamine ordinaire avec de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique. Il est très probable qu'ici encore il se forme un produit dont le carbonyle est éthérisé.

Quant aux *flaviosines* ou *rhodamines imidées*

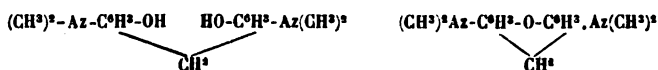


elles ne semblent pas avoir pris une grande importance industrielle.

Nous ne citons que pour mémoire les *rosamines* (*rosindamines*), qui n'ont aucun intérêt technique par suite de leur extrême sensibilité aux acides ; ce sont les benzéines des métaamidophénols.



Diphénylméthane. — Parmi les dérivés de diphénylméthane, mentionnons la *pyronine* qui donne un rouge bleu très vif sur coton mordancé au tannin et un beau rose fluorescent sur soie. On la prépare en faisant réagir à froid la formaldéhyde sur du diméthylmétaamidophénol, on obtient ainsi le *tétraméthyldiamidodioxydiphénylméthane* qui, traité par des déshydratants, perd les éléments de l'eau et se transforme en *diamidodiphénylméthane-oxyde-tétra-alcoylé* :



c'est par oxydation de ce produit que l'on obtient la *pyronine* dont la constitution n'est d'ailleurs pas établie d'une façon définitive.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 MAI 1893.

Présidence de M. COMBES.

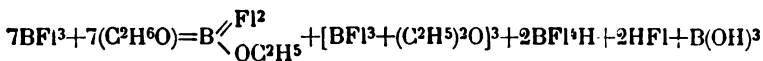
Est nommé membre non résidant :

M. FOURNIER, professeur au lycée de Poitiers.

Est proposé comme membre résidant :

M. DECIS, pharmacien, 55, rue du Cherche-Midi, présenté par
MM. CHAUTARD et MEUNIER.

M. GASSELIN montre que la réaction du fluorure de bore sur l'alcool éthylique peut être exprimée quantitativement par l'équation



Il décrit ces corps nouveaux, ainsi que leurs dérivés.

M. MOUREU montre que, par l'action du chlorure d'acryle sur les alcools et les phénols, on obtient les éthers de l'acide β -chloropropionique. Il a préparé le nitrile acrylique par déshydratation de l'acrylamide et par déshydratation du nitrile hydracrylique à l'aide de l'anhydride phosphorique; ce composé bout à 78°; en fixant le brome, il donne le nitrile $\alpha\beta$ -dibromopropionique.M. BÉCHAMP fait hommage à la bibliothèque d'un livre ayant pour titre : *Recherches sur les modifications moléculaires ou états isallotropiques de la matière amylacée.*M. Béchamp s'est proposé de démontrer que le pouvoir rotatoire peut être indépendant de la constitution cristalline des corps dissous qui le possèdent. La démonstration, il l'a déduite de l'étude de la propriété dite *birotatoire* du glucose hydraté cristallisé de fécule.

On sait que ce glucose $C^6H^{12}O^6.H^2O$, en dissolution aqueuse, possède au début un certain pouvoir rotatoire, lequel varie avec le temps pour aboutir à un pouvoir invariable final beaucoup plus petit. De cette observation Dubrunfaut avait conclu que le glucose $C^6H^{12}O^6.H^2O$ était *birotatoire* et que la variation, avec le temps, pour atteindre l'état *monorotatoire*, était le résultat d'une modification moléculaire subie du fait de la dissolution. M. Béchamp, au contraire, prouve que la variation est le résultat de la dissociation progressive de l'hydrate cristallisé pour aboutir au glucose anhydre $C^6H^{12}O^6$, auquel appartient le pouvoir rotatoire final. Donc il n'y a pas de glucose cristallisé birotatoire, puisque le pouvoir rotatoire du début appartient au glucose hydraté et celui de la fin au glucose anhydre, deux corps essentiellement différents. Or, si l'hydrate de ce glucose était cristallisé au moment de la dissolution, le glucose anhydre qu'on retire de celle-ci est absolument amorphe, c'est-à-dire actuellement incristallisable; de plus, le glucose hydraté cristallisé que l'on déshydrate et dessèche à 100° , et qui est fusible à cette température, fournit le même glucose amorphe doué, en dissolution, du pouvoir le plus petit.

Et cette conclusion est d'autant plus rigoureuse que si, comme l'a fait M. Béchamp, on déshydrate le glucose cristallisé à une température assez basse pour qu'il ne subisse point la fusion, on obtient une autre modification du glucose anhydre, laquelle, infusible à 100° , reconstitue immédiatement au contact de l'eau le glucose cristallisé avec le pouvoir élevé et la variation avec le temps.

Il est donc démontré qu'il existe deux états moléculaires du glucose de fécule $C^6H^{12}O^6$, l'un se combinant directement à l'eau pour reproduire l'hydrate cristallisé avec toutes ses propriétés, l'autre amorphe, ne se combinant pas directement et immédiatement à l'eau, tout en possédant un pouvoir rotatoire presque invariable.

On peut donc soutenir que le même corps peut exister sous deux modifications moléculaires distinctes, l'une aisément cristallisable en s'hydratant ou non, l'autre actuellement amorphe, incristallisable par elle-même ou cristallisant difficilement, soit dans des conditions encore inconnues, soit en s'hydratant.

M. Béchamp pense que les corps réputés incristallisables ou amorphes sont précisément ceux que nous ne connaissons encore que sous la modification moléculaire analogue à celle du glucose amorphe fusible à 100° .

C'est à ce point de vue que M. Béchamp s'est placé pour étudier les pouvoirs des cinq états moléculaires de la fécule qu'il a dis-

tingués, et le fait de la dissociation avec la dilution de la combinaison potassique de l'un de ces états en dissolution aqueuse, ainsi que les pouvoirs rotatoires de la cellulose du coton et de ses modifications.

Il fait connaître enfin les particularités relatives à l'osséine, à la gélatine, à la chondrine, à la cartilagine, montrant que les pouvoirs rotatoires de ces substances, particulièrement amorphes, sont extrêmement variables avec la température, cette variabilité se manifestant jusque dans leurs transformations digestives, ce qui, en particulier, distingue ces substances des autres albuminoïdes qui ne présentent pas le même caractère de variation avec la température.

De l'ensemble de ces recherches, M. Béchamp conclut que le pouvoir rotatoire est essentiellement lié, dans ces corps, à la constitution de la molécule chimique.

M. GUYE rappelle que les règles relatives aux changements de signe du pouvoir rotatoire ne sont pas une conséquence nécessaire du schéma tétraédrique; il montre comment elles peuvent, du reste, être établies en faisant abstraction complète de ce schéma.

M. Guye rend ensuite compte de recherches entreprises dans son laboratoire sur les pouvoirs rotatoires des sels actifs en solution aqueuse et en solution alcoolique. De ses propres travaux sur les valérates, de ceux de M. Fayollat sur les sels des acides tartriques méthylé et éthylé, de ceux de M. Cerkez sur les quinaes, il semble bien se vérifier qu'en solution aqueuse équimoléculaire, ces sels donnent les mêmes déviations polarimétriques, ainsi que M. Oudemans l'a déjà constaté dans plusieurs cas semblables; dans les solutions alcooliques, il peut en être autrement. Ces expériences doivent être poursuivies avant d'en tirer des conclusions générales.

En collaboration avec M. Gautier, M. Guye a commencé l'étude de la superposition des effets optiques de plusieurs carbones asymétriques dans une même molécule. Les auteurs ont établi que l'oxyde d'amylo obtenu par réaction du bromure d'amylo actif sur l'amyloate de sodium actif donne bien la déviation double de celle observée sur un oxyde d'amylo résultant de l'action du bromure d'amylo actif sur l'amyloate de sodium racémisé.

Passant ensuite au valérate d'amylo, les auteurs ont constaté que le pouvoir rotatoire de ce composé, obtenu par réaction de l'acide valérique actif sur l'alcool amylique actif, était égal à la somme des pouvoirs rotatoires des deux valérates d'amylo sui-

vants : l'un préparé en faisant réagir l'acide valérique racémique sur l'alcool actif, l'autre par réaction de l'acide actif sur l'alcool racémique. Le premier de ces deux composés a, du reste, un pouvoir rotatoire très voisin de celui du valérate d'amylo obtenu en combinant l'acide valérique normal avec l'alcool amylique actif. Ces faits, dont l'étude est poursuivie, sont nettement en faveur d'une superposition algébrique des effets optiques des deux carbones asymétriques.

M. Guye montre enfin comment le produit d'asymétrie peut, dans une série d'éthers homologues, croître, passer par un maximum et décroître, sans changer de signe. M. Chavannes et lui ont repris l'étude des éthers de l'acide valérique et de l'alcool amylique et ont constaté que, dans ces deux séries, les variations du pouvoir rotatoire se font bien dans le sens prévu. Ils citent encore un autre exemple fourni par les éthers de l'acide glycérique récemment étudiés par MM. P. Frankland et S. Mac-Gregor. Ces recherches sont aussi poursuivies.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 77. — Sur la prétendue diffusibilité de certains gaz à travers une membrane de caoutchouc; par M. A. REYCHLER.

Dans une conférence faite à Bruxelles au mois de février 1893, M. Raoul Pictet, le savant physicien de Genève, a fait une intéressante communication relative à la « diffusibilité » du liquide antiseptique (mélange comprimé d'anhydride carbonique et d'anhydride sulfureux), dont on sait qu'il préconise l'emploi.

La plus frappante des expériences faites par M. Pictet consiste dans le fait suivant. Il prend un tube de verre ouvert aux deux bouts, ferme l'une des extrémités par une mince calotte de caoutchouc, remplit le tube de mercure et le renverse dans un bain du même métal. Un baromètre se trouvant ainsi constitué, l'opérateur ramène l'égalité des deux niveaux du mercure en introduisant dans la chambre barométrique une quantité suffisante de gaz sulfureux carbonique. Il ne reste plus dès lors qu'à suivre les événements. Le mercure ne tarde pas à remonter spontanément dans le tube, par une ascension plus ou moins rapide, suivant l'épaisseur de la membrane à travers laquelle la « diffusion » des gaz doit s'opérer. Si cette membrane est vraiment mince, une hauteur

de 40 à 50 centimètres peut être atteinte en une ou deux heures.

Ce résultat de l'expérience faite par M. Pictet m'a intéressé d'autant plus qu'à première vue il semble absolument contraire aux lois de la diffusion des gaz. En interprétant cette expérience comme un fait de diffusion pure et simple, on devrait attribuer au mélange Pictet une diffusibilité extraordinaire et par là même un pouvoir de pénétration qui contribuerait à en rehausser la valeur au point de vue de l'antisepsie.

Sans me prononcer à cet égard, j'ai cherché à expliquer le fait signalé par M. Pictet en faisant quelques expériences dans le but de déterminer le rôle que joue dans la production du phénomène la membrane de caoutchouc.

Bineau a découvert il y a longtemps que le camphre se liquéfie dans un courant d'acide sulfureux, tout en absorbant une énorme quantité de ce gaz. Sous une pression de 700 millimètres de mercure et à la température de 14° C., 100 parties de camphre dissolvent ainsi 46,8 parties de gaz sulfureux.

Du camphre au caoutchouc, il y a des liens de famille, assez éloignés il est vrai, mais suffisants pour faire sentir un rapport possible entre les faits constatés par Bineau et l'expérience du professeur Pictet.

Je me suis donné la peine de déterminer à nouveau l'énergie avec laquelle le camphre absorbe l'acide sulfureux. J'ai employé à cet effet un flacon de 150 à 200 centimètres cubes de capacité, muni d'un tube adducteur à robinet et d'un tube abducteur replié vers le bas et plongeant dans du mercure. Ce dernier tube était d'ailleurs suffisamment long pour fonctionner comme *manomètre d'aspiration* (dispositif a).

Ayant introduit dans le flacon une certaine quantité de camphre, je pouvais y faire passer un courant de gaz sulfureux, saturer le camphre jusqu'à un certain point, puis fermer le robinet et mesurer l'ascension du mercure dans le tube abducteur.

Pour faire un essai inverse, je n'avais qu'à enlever le dispositif a, déplacer autant que possible l'atmosphère sulfureuse par un courant d'air et adapter au flacon un petit *manomètre de pression* (dispositif b). Dans ces nouvelles conditions, le camphre émet une partie du gaz dissous en déterminant une pression indiquée par le manomètre. Je ferai remarquer que la donnée fournie par cette expérience ne peut être qu'approximative, le déplacement de l'acide sulfureux par l'air étant forcément incomplet.

Voici quelques résultats obtenus :

Du camphre très imparfaitement saturé d'acide sulfureux a

exercé une aspiration de 29 centimètres de mercure (en atmosphère sulfureuse) et une pression de 4 centimètres (dans l'air). Après saturation plus avancée, le même camphre a donné 30^{cm},5, d'aspiration et 36 centimètres de pression. Le courant sulfureux ayant été prolongé encore jusqu'à disparition du camphre solide, on a pu constater une aspiration de 33^{cm},5 et une pression de 38^{cm},5. Après saturation complète, l'aspiration devint nulle et la pression atteignit 72 centimètres.

La solubilité de l'acide sulfureux dans le camphre rappelle la loi de Henry sur la dissolution des gaz dans les liquides. Dans une atmosphère sulfureuse, le camphre imparfaitement saturé absorbe du gaz et fait un vide relatif. Dans l'air, le même camphre augmente la pression par émission de gaz sulfureux.

Tous ces essais sont tellement nets et rapides qu'ils me paraissent constituer d'excellentes expériences de cours.

Le caoutchouc manifeste pour l'acide sulfureux une affinité du même genre que celle du camphre. Avec le caoutchouc et l'acide sulfureux, nous pourrions répéter tous les essais que nous venons de faire avec le camphre, et nous trouverons dans cette étude l'explication rationnelle de l'expérience de M. Pictet. Ceci dit, je passe à la description des faits observés.

Au bout d'une heure vingt minutes de séjour dans une atmosphère sulfureuse, des lames de caoutchouc non vulcanisé, de 0^{mm},3 d'épaisseur, se sont trouvées saturées. Elles avaient absorbé en fait d'acide sulfureux 7,3 0/0 de leur propre poids initial, soit 24 fois leur volume (la densité du caoutchouc employé étant de 0,946).

Quatre lames enroulées du même caoutchouc, pesant ensemble 11^{gr},5, furent placées dans un flacon garni de notre dispositif *a*. Après une ou deux minutes de courant sulfureux rapide, j'ai pu constater une aspiration de 24^{cm},5 de mercure. Après rétablissement du courant pendant vingt-trois minutes, l'aspiration ne fut plus que de 3 centimètres. Ayant autant que possible déplacé l'atmosphère sulfureuse par une rapide insufflation d'air et adapté au flacon le dispositif *b*, j'ai noté une pression de 33 centimètres. Le courant sulfureux ayant été renouvelé pendant quelques minutes encore, l'aspiration devint presque nulle, et la pression atteignit 36 centimètres (ce chiffre serait plus élevé s'il était possible de déplacer l'atmosphère sulfureuse sans enlever au caoutchouc une partie du gaz dissous). (1).

(1) En opérant avec de la laine dégraissée comme avec du caoutchouc, j'ai

L'expérience de M. Pictet constitue pour ainsi dire la synthèse des essais que je viens de décrire.

Pour répéter cette expérience, je me sers d'une feuille de caoutchouc non vulcanisé d'une épaisseur d'environ 0^{mm},3. Après avoir enduit de suif fondu la paroi extérieure d'une des extrémités d'un tube de verre, je ferme cette extrémité en y appliquant la feuille de caoutchouc. J'étire cette dernière contre la paroi graissée, et je la fixe par l'enroulement de plusieurs tours superposés d'une lanière de caoutchouc. Cette espèce de bandage chirurgical serre très fort et produit une fermeture hermétique. Le tube ayant été rempli de mercure et renversé dans un bain du même métal, la membrane s'incurve et s'amincit encore. Mais si le diamètre intérieur du tube ne dépasse pas 4 ou 5 millimètres et si le caoutchouc est de bonne qualité, aucune déchirure n'est à craindre.

Après introduction du gaz sulfureux pur en quantité suffisante, le mercure se trouve au même niveau dans le tube et dans la cuvette. Mais peu de minutes suffisent pour produire une ascension considérable. Le tableau suivant rend compte de la marche du phénomène dans l'un de nos essais.

Longueur du tube (au-dessus du mercure de la cuvette) : 75^{cm},8. Pression barométrique du jour : 76^{cm},8. Introduction du gaz sulfureux pur à 2 h. 30 m. après-midi. Ascension du mercure :

h. m.	cm.
A 3 10.....	13,0
4 10.....	30,5
4 49.....	41,0
5 19.....	48,0
5 40.....	52,7
6 40.....	61,5
6 52.....	61,9
7 3.....	62,3
7 10.....	62,3
7 15.....	62,4

A 7 h. 15 m., la surface du mercure a perdu sa convexité. La descente lente commence.

constaté des faits analogues. Après un instant de courant sulfureux l'aspiration atteint de 33 à 37 centimètres de mercure. Le courant gazeux ayant été rétabli pendant une minute seulement, l'aspiration n'est plus que de 4 centimètres; cinq minutes encore, et l'aspiration est nulle. Après adaptation du dispositif *b*, on observe environ 15 centimètres de pression. La laine offre la particularité d'une saturation extrêmement rapide. Le coton (ouate) n'a pour l'acide sulfureux qu'une affinité très faible, quasi nulle.

Si l'ascension du mercure n'atteint pas de plus près la hauteur barométrique, cela tient à la faible longueur du tube employé.

Remarques. — 1° Le gaz resté dans le tube après cette expérience n'avait aucune odeur sulfureuse ;

2° Une augmentation d'épaisseur de la membrane de caoutchouc entraîne un ralentissement énorme dans la migration de l'acide sulfureux ;

3° Ayant fait un essai comparatif dans le même tube garni de la même membrane, d'abord avec de l'acide sulfureux pur, ensuite avec un mélange de deux volumes d'acide sulfureux et un volume d'acide carbonique, j'ai constaté que la vitesse de migration la plus grande appartient à l'acide sulfureux pur ;

4° L'acide carbonique pur traverse la membrane mince avec une vitesse relativement faible. Dans un tube de 74 centimètres de longueur, l'ascension provoquée par l'acide carbonique a été de 8^{cm},5 en 5 h. 20 m.

Conclusion. — Les faits dont je viens de rendre compte démontrent de toute évidence que, pour l'interprétation de l'expérience de M. Pictet, il n'est point nécessaire d'attribuer à l'acide sulfureux, à l'acide carbonique ou au mélange des deux une vitesse de « diffusion anormale ». Il convient avant tout de tenir compte de l'affinité spéciale du caoutchouc pour les gaz mis en présence. Lorsqu'une membrane de caoutchouc se trouve interposée entre du gaz sulfureux et de l'air libre, elle se sature d'acide sulfureux par une de ses faces, tandis que la face opposée lâche le gaz dans l'atmosphère. Cette fixation et cette émission de gaz sont très rapides, tandis que la migration de l'acide sulfureux dans l'épaisseur de la lame exige un certain temps. L'air n'a pas pour le caoutchouc une affinité bien grande ; aussi les gaz constitutifs de l'air ne pénètrent-ils qu'en quantité relativement minime pendant l'absorption de l'acide sulfureux. De là, dans l'expérience de M. Pictet, l'établissement d'un vide presque complet.

Après l'achèvement de cette étude, je me suis demandé s'il était bien possible que cette interprétation fût neuve. En réalité, elle ne l'est pas, bien que, à ma connaissance, elle n'ait été proposée jusqu'ici que pour d'autres gaz et non pour l'acide sulfureux.

A l'article *caoutchouc* du Dictionnaire de chimie de H. v. Fehling, j'ai trouvé les indications suivantes : Peyron et après lui Aronstein et Sirks (*Zeits. f. Chem.*, 1866) ont trouvé que le caoutchouc laisse passer assez facilement l'air, l'hydrogène, le protoxyde d'azote et l'anhydride carbonique. Graham (*Pogg. Ann.*, 129, et *Journ. prakt. Ch.*, 99) a étudié le phénomène au point de vue

quantitatif. Une lame de caoutchouc laisse passer au bout du même temps : 1 volume d'azote, 1,11 volume d'oxyde de carbone, 1,149 volume d'air, 2,148 volumes d'éthylène, 2,556 volumes d'oxygène, 5,5 volumes d'hydrogène et 13,585 volumes d'acide carbonique.

Graham n'a pas eu l'idée d'opérer avec l'acide sulfureux. Il eut trouvé pour ce gaz un chiffre très élevé (supérieur à 150 ?), et sans doute aussi la bonne interprétation du phénomène. En effet, à l'article *diffusion* du même Dictionnaire, on trouve, à propos du passage des gaz à travers une membrane capable de les absorber par une espèce de dissolution, une théorie tout à fait semblable à celle que je viens d'exposer plus haut. Et l'auteur de l'article ajoute : « C'est ainsi que les gaz passent à travers le caoutchouc (Graham, *Phil. magas.* [4], 32), à travers des membranes animales et végétales (Graham, *Schweigg. Journ.*, 57, et Brimeyer, *Jahresbericht*, 1857), à travers les métaux chauffés au rouge (Deville et Troost, 1863, et Graham), à travers des lames minces de liquides (Müller, *D. ch. G.*, 1874), etc. »

Le dictionnaire de Würtz donne une couple d'indications analogues. Enfin tous ceux qui se sont occupés de photométrie savent qu'en passant à travers un tube de caoutchouc, le gaz d'éclairage perd en route une partie de ses principes les plus éclairants. Zulkowsky a publié à ce sujet un mémoire intéressant dans les *Berichte d. D. ch. G.*, 1872.

N° 78. — Sur l'influence de quelques dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire; par M. FREUNDLER.

Dans le cours de mes recherches sur la loi de variation du pouvoir rotatoire dans la série des éthers tartriques, j'ai eu l'occasion d'étudier l'action des divers dissolvants organiques sur le sens et la valeur de la déviation polarimétrique, et j'ai obtenu quelques résultats curieux que j'ai cru devoir publier.

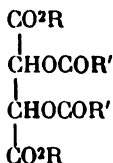
On sait que pour un même corps le pouvoir rotatoire varie avec divers facteurs qui sont : 1° la longueur d'onde ; 2° la nature du dissolvant ; 3° la température ; 4° la concentration.

Je renvoie à plus tard l'étude de la dispersion rotatoire et me suis servi dans mes expériences de la lumière jaune au chlorure de sodium pour m'attacher spécialement à l'examen des trois derniers facteurs.

Jusqu'ici on a admis, tout au moins lorsqu'il s'agit de corps neutres, que les mesures faites en solution aqueuse ou alcoolique

étaient à rejeter. On n'était pas d'accord sur la rigueur de celles faites dans le benzène et le chloroforme.

Les éthers tartriques sur lesquels j'ai opéré, et dont je parlerai en détail dans une prochaine communication, sont du type



R et R' représentant des radicaux méthyle, éthyle, etc.

Ces corps sont solides ou liquides, parfaitement neutres et bouillent à la pression ordinaire ou dans le vide sans décomposition et sans racémisation appréciable; le pouvoir rotatoire ne change pas après deux ou trois distillations. On peut même les chauffer quelque temps avec l'eau à 100° sans qu'ils se décomposent d'une façon notable. Ils présentaient donc de grandes garanties de stabilité.

J'ai pris leur pouvoir rotatoire en maintenant autant que possible la température constante. Les limites extrêmes étaient 20° et 28°; je n'ai pas encore à ma disposition les appareils nécessaires pour opérer dans des conditions de température absolument identiques.

Les mesures ont été faites sur l'éther lui-même lorsqu'il était liquide ou surfondu et dans six dissolvants qui sont : l'acétone, l'alcool absolu, l'alcool à 94 0/0, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. J'ai pris soin de conserver pour toute la série d'éthers la même concentration pour un même dissolvant. Voici les résultats auxquels je suis parvenu :

Ces six dissolvants peuvent se grouper en deux catégories, chacune de celle-ci donnant à peu près le même chiffre pour les trois dissolvants qui en font partie, mais bien distinct de celui donné par l'autre.

1° L'acétone sèche, l'alcool absolu et l'alcool à 94 0/0 ($d=0,820$), pour une concentration d'environ 1 gramme dans 20 centimètres cubes de dissolvant, fournissent un chiffre sensiblement voisin et en général un peu plus faible que l'éther lui-même, quand celui-ci n'est pas en surfusion. En effet, j'ai montré dans une communication antérieure que la surfusion augmente notablement la valeur du pouvoir rotatoire.

Voici quelques chiffres à l'appui de ce que je viens de dire :

	ACÉTONE.	ALCOOL absolu.	ALCOOL à 91 0/0.	POUVOIR normal.
Diacétyltartrate d'éthyle...	+ 0° 4'	+ 0° 20'	+ 1° 20'	+ 5° (surfondu)
Diacétyltartrate de propyle.	+ 10° 24'	+ 9° 37'	+ 9° 57'	+ 13° 4' (surfondu)
Diacétyltartrate de butyle normal.	+ 9° 7'	+ 8° 48'	+ 9° 1'	+ 10° 12'
Dipropionyltartrate de méthyle.	— 12° 2'	— 12° 4'	— 13° 9'	— 10° 7 (surfondu)
Dipropionyltartrate d'éthyle.	+ 2° 17'	+ 1° 36'	+ 2° 20'	+ 1° 1'

2° D'autre part, le benzène et le chloroforme, puis le tétrachlorure de carbone donnent des chiffres absolument différents, beaucoup plus faibles en valeur algébrique et en désaccord complet avec le pouvoir de l'éther. Voici quelques mesures qu'on peut comparer avec les précédentes :

	CHLOROFORME.	BENZÈNE.	TÉTRACHLORURE de carbone.
Diacétyltartrate d'éthyle	— 10° 19'	— 10° 53'	— 7° 49'
Diacétyltartrate de propyle	+ 1° 14'	+ 1° 12'	+ 3° 51'
Diacétyltartrate de butyle normal....	— 1° 15'	— 2° 11'	+ 1° 53'
Dipropionyltartrate de méthyle.....	— 18° 9'	— 23° 5'	— 170° 13'
Dipropionyltartrate d'éthyle.....	— 6° 6'	— 5° 26'	— 4° 12'

La concentration est d'environ 1^{er},2 dans 20 centimètres cubes de dissolvant.

Voilà donc trois dissolvants qu'on avait cru sans influence sur le pouvoir rotatoire des corps et qui abaissent en réalité dans une proportion notable sa valeur algébrique. Ils sont à éliminer par conséquent.

Remarquons que si l'on se base sur les pouvoirs mesurés en

solution chloroformique pour vérifier la loi du produit d'asymétrie, on arriverait à des résultats tout à fait en désaccord avec la théorie. Le diacétyltartrate serait plus gauche que le dipropionyltartrate d'éthyle, et ainsi de suite.

Il est curieux que ce soient les dissolvants oxygénés qui fournissent les chiffres comparables aux pouvoirs normaux, et que les autres agissent d'une toute autre façon. Probablement il se forme des combinaisons moléculaires entre le dissolvant et l'éther. C'est ce que j'essayerai de démontrer en opérant à une température où celles-ci doivent se dissocier. S'il en est ainsi, le pouvoir doit redevenir normal.

Du reste, l'influence de la température tend à faire croître algébriquement le pouvoir rotatoire; en solution chloroformique, l'augmentation est très sensible. Ainsi, à 20°, on obtient pour le diacétyltartrate d'éthyle

$$[\alpha]_D = -10^{\circ}9' \quad \text{et à } 24^{\circ} \quad [\alpha]_D = -8^{\circ}37',$$

pour la même concentration.

M. A. Pictet a mesuré les pouvoirs de quelques tartrates neutres dialcoylés à 18° et à 100°, et il a obtenu les chiffres suivants :

	18°.	100°.
Tartrate de méthyle.....	+ 2,142	+ 5,091
Tartrate d'éthyle.....	+ 7,638	+ 13,201
Tartrate de propyle.....	+12,442	+17,111

Le pouvoir rotatoire croît donc d'une manière générale avec la température.

Il me reste à parler de l'influence de la concentration des solutions acétonique et chloroformique, les seules avec lesquelles j'ai opéré jusqu'à présent. La concentration a une influence beaucoup plus faible que la nature du dissolvant et la température; aussi est-il nécessaire de maintenir celle-ci bien constante.

Dans l'acétone, le pouvoir décroît lentement quand la concentration croît, ainsi que le prouvent les quelques chiffres que voici :

Diacétyltartrate de butyle pour 1 ^{er} ,25 dans 20 ^{cc}	$[\alpha]_D = + 9^{\circ}39'$
— pour 2 ^{er} ,25 dans 20 ^{cc}	$[\alpha]_D = + 8^{\circ}22'$
Dipropionyltartrate de méthyle pour 0 ^{er} ,95 dans 20 ^{cc} ..	$[\alpha]_D = - 9^{\circ}2'$
— pour 1 ^{er} ,5 dans 20 ^{cc} ...	$[\alpha]_D = - 12^{\circ}2'$
— pour 1 ^{er} ,8 dans 20 ^{cc} ...	$[\alpha]_D = - 13^{\circ}2'$

Dans le chloroforme, au contraire, le pouvoir croît positivement avec la concentration, du moins à partir d'une certaine valeur. Si l'on admet la formation de combinaisons moléculaires, ce fait s'expliquerait facilement; plus la concentration est grande, moins il y a de molécules de dissolvants libres et susceptibles de se fixer sur l'éther.

Voici les chiffres donnés par une série de concentrations variant de 1 gramme à 50 grammes par 100 centimètres cubes de chloroforme :

GRAMMES dans 100 ^{cc}	1.	2,5.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	40.	50.
$[\alpha]_D \dots$	-6° 40'	-10°	-8° 37'	-7° 30'	-7° 70'	-7° 7'	-6° 40'	-6° 21'	-5° 55'	-5° 19'

La température variait de 24 à 28°. On voit qu'il y a un minimum de -10° pour une teneur de 2^{gr},5 par 100 centimètres cubes, et qu'à partir de la concentration correspondant à 5 grammes par 100 centimètres cubes, le pouvoir s'élève graduellement.

Tels sont les premiers résultats de mes expériences sur l'action des dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire. Il faut éliminer le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone lorsqu'il s'agit de déterminer les lois du pouvoir rotatoire. Il reste à étudier de plus près l'influence de la concentration, afin de voir dans quels cas on peut comparer les chiffres donnés par les solutions acétoniques ou alcooliques avec ceux donnés par l'éther lui-même.

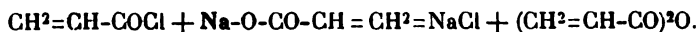
Ce que je viens de dire n'a trait, du reste, qu'aux éthers tartriques neutres. En effet, les actions sont autres quand il s'agit d'anhydrides ou d'autres corps acides ou basiques. Nous ne pouvons donc avancer que pas à pas dans la vérification des conséquences de la loi de GUYE et seulement après avoir déterminé avec certitude la valeur des chiffres sur lesquels nous nous appuyons.

J'ai pensé qu'il fallait publier ces recherches avant d'exposer les vérifications que la série tartrique apporte à la loi du produit d'asymétrie.

N° 79. — Anhydride acrylique (propénoïde) $(CH^2=CH-CO)O_2$;
par M. MOUREU.

C'est le premier terme des anhydrides d'acides non saturés. Il

prend naissance dans l'action du chlorure d'acryle sur l'acrylate de sodium, d'après l'équation suivante :



On traite 22 grammes de sel de sodium, finement pulvérisés, et délayés dans un peu d'huile de vaseline, par 20 grammes de chlorure d'acryle, qu'on ajoute goutte à goutte et en agitant sans cesse la masse. Il y a échauffement notable ; il faut refroidir la cornue dans laquelle on fait l'opération par immersion dans l'eau froide. On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie et au réfrigérant ascendant, afin d'achever la réaction. On distille ensuite dans le vide au bain d'huile. La température du bain ne doit pas s'élever au-dessus de 150°. On recueille un mélange de chlorure et d'anhydride acryliques.

Après trois rectifications dans le vide, on obtient 5 grammes d'un liquide passant entre 95 et 100° sous une pression de 35 millimètres de mercure.

Les analyses montrent que le corps obtenu est l'anhydride acrylique.

1° Combustion.

	Trouvé.	Calculé pour (CH ² =CH-CO) ² O.
H.....	5.48	4.75
C.....	56.55	57.14

Ce corps se décompose partiellement à la distillation, même dans le vide ; le peu d'eau qui prend naissance augmente la teneur en hydrogène et diminue la teneur en carbone, ce qui explique le faible écart d'analyse entre la théorie et l'expérience.

2° *Titration acidimétrique.* — 0^{gr},4759 de substance, dissous dans 500 centimètres cubes d'eau distillée, neutralisent 7^{cc},4 de liqueur alcaline, telle que 10 centimètres cubes correspondent à 10^{cc},1 d'acide sulfurique normal. Le calcul exige le chiffre 7^{cc},5.

3° *Fixation de brome.* — 0^{gr},256 d'anhydride en solution chloroformique absorbent 0,65 de brome, quantité théorique.

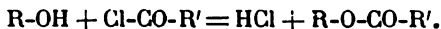
L'anhydride acrylique est un liquide incolore, d'une odeur piquante. Son action sur les yeux, analogue à celle du chlorure d'acryle, est cependant moins violente. Il bout à 97° sous 35 millimètres de pression. Il ne se conserve pas longtemps ; peu à peu il prend un aspect blanchâtre, il s'épaissit de plus en plus, et n'est plus, au bout d'un certain temps, qu'une masse blanche solide. Sa densité à 0° est 1,094. Il est facilement décomposé par l'eau, et

fixe le brome à la température ordinaire ; l'absorption se fait particulièrement bien à la lumière solaire.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 80. — Action du chlorure d'acryle sur les alcools et les phénols; par M. MOUREU.

Un procédé classique de préparation des éthers-sels consiste à faire réagir les chlorures d'acides sur les alcools, selon l'équation :



La réaction commence de suite à froid ; on l'active en chauffant légèrement, et le dégagement de gaz chlorhydrique se poursuit avec régularité.

Avec le chlorure d'acryle, c'est à peine si l'on peut percevoir quelques fumées acides. L'acide chlorhydrique ne se dégage pas ou se dégage en quantité très faible. Il se fixe, au fur et à mesure de sa production, sur l'éther acrylique qui s'est formé, ouvrant la double liaison éthylénique de la molécule non saturée.

Cette fixation peut se faire de deux façons : 1° le chlore peut se placer dans la position β , dans ce cas on a les éthers de l'acide β -chloropropionique $CH^3Cl-CH^2-CO^2R$; 2° le chlore peut se fixer en position α , et ce sont les éthers de l'acide α -chloropropionique $CH^3-CHCl-CO^2R$ qui prennent naissance.

J'ai fait réagir le chlorure d'acryle sur quatre alcools, et j'ai obtenu quatre éthers. D'autre part, j'ai préparé, par éthérification directe au moyen du gaz chlorhydrique, les éthers de l'acide β -chloropropionique avec ces mêmes alcools. Dans tous les cas, les deux éthers correspondants et d'origine différente ont été trouvés identiques.

On peut donc conclure que le chlorure d'acryle, en réagissant sur les alcools, donne les éthers de l'acide β -chloropropionique.

*β -chloropropionate de méthyle $CH^3Cl-CH^2-CO^2CH^3$.
(3-chloropropanoate de méthyle).*

On verse goutte à goutte 8 grammes d'alcool méthylique absolu sur 8 grammes de chlorure d'acryle ; le ballon dans lequel on fait l'opération plonge dans de l'eau froide. Après une demi-heure de contact, l'odeur caractéristique de chlorure d'acryle ayant totalement disparu, la réaction est terminée. Le liquide est agité avec de l'eau faiblement alcaline, puis avec de l'eau pure. On sépare par décantation la couche éthérée, qu'on sèche sur du chlorure de

calcium. On distille ; après deux rectifications, on obtient un liquide passant exactement à 148°.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{CH}^3$.
Chlore.....	28.61	28.98

Le β -chloropropionate de méthyle a pour densité à 0° 1,198.

β -chloropropionate d'éthyle $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.
(3-chloropropanoate d'éthyle).

La préparation de ce corps et celle des suivants est analogue à la précédente ; on remplace l'alcool méthylique par l'alcool correspondant.

Le β -chloropropionate d'éthyle bout à 162°.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.
Chlore.....	25.97	26.07

Cet éther et le précédent avaient déjà été obtenus par M. Henry (1).

β -chloropropionate de propyle $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3$.
(3-chloropropanoate de propyle).

Cet éther bout à 179-181°.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^7$.
Chlore.....	23.18	23.58

C'est un liquide de densité 1,092 à 0°, possédant une odeur agréable et très douce.

β -chloropropionate d'isobutyle $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{CH}^2-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$.
(3-chloropropanoate d'isobutyle).

L'éther obtenu bout à 191-193°.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{C}^4\text{H}^9$.
Chlore.....	22.58	21.58

(1) *Journal für praktische chemie* (2), t. 31, p. 127.

Le β -chloropropionate d'isobutyle, comme la plupart des éthers butyliques, possède une odeur suave. Il a pour densité à 0° 1,066.

Action du chlorure d'acryle sur le phénol. — Il était naturel de supposer que les phénols se comporteraient comme les alcools vis-à-vis du chlorure d'acryle, c'est-à-dire que l'acide chlorhydrique se fixerait également sur la molécule non saturée.

L'expérience, faite sur le phénol ordinaire C^6H^5-OH , a confirmé ces prévisions. On prend :

Chlorure d'acryle.....	5 ^{gr}
Phénol absolu.....	6

On liquéfie le phénol à l'aide d'une douce chaleur ; on mélange les deux liquides. Après vingt-quatre heures de contact, l'odeur de chlorure d'acryle a disparu. On distille directement dans le vide. Après trois rectifications, on recueille un liquide passant entre 154 et 157° sous une pression de 3 centimètres de mercure.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $CH^2Cl-CH^2-CO^2C^6H^5$.
Chlore.....	18.65	19.24

Ces expériences montrent la facilité avec laquelle la molécule acrylique fixe les éléments de l'acide chlorhydrique pour se saturer, et il est remarquable de voir le chlore se placer constamment dans la position β .

Chose curieuse, le chlorure d'acryle lui-même n'absorbe pas le gaz HCl. Du chlorure d'acryle, contenu dans une cornue tubulée munie d'un réfrigérant à reflux, a été soumis à l'action d'un courant de gaz HCl bien sec pendant deux heures ; le point d'ébullition du chlorure d'acryle n'a pas varié. Une expérience faite à la température d'ébullition du chlorure d'acryle a conduit au même résultat.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 84. — Acrylamide (propène-amide) ; par M. MOUREU.

L'acrylamide $CH^2=CH-COAzH^2$ est la plus simple des amides non saturées. On l'obtient facilement en faisant réagir le chlorure d'acryle $CH^2=CH-COCl$ sur l'ammoniaque, de la façon suivante :

Préparation. — On sature de gaz AzH^3 une solution benzénique de chlorure d'acryle au 10°, contenue dans un flacon soigneusement refroidi par de la glace. Le gaz est desséché, d'abord sur de la chaux vive, puis sur de la potasse caustique concassée. Le

tube terminal conduisant le gaz dans la solution benzénique est suffisamment large pour que l'obstruction par le chlorhydrate d'ammoniaque qui se fait dans la réaction soit impossible. On évite une notable élévation de température en maintenant le courant lent et régulier. Lorsque l'odeur du chlorure d'acryle est remplacée par une odeur persistante d'ammoniaque, on arrête le courant gazeux.

On porte le contenu du ballon à l'ébullition, et on filtre. Par refroidissement, l'acrylamide se dépose rapidement sous la forme de beaux feuillets brillants et très minces. Le chlorhydrate d'ammoniaque resté sur le filtre cède toute l'amide qu'il retient par des lavages répétés au benzène bouillant. Après deux ou trois cristallisations dans le même dissolvant, l'acrylamide est pure et fond à 84-85°.

L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COAzH}^2$.
H 0/0.....	7.23	7.04
C 0/0.....	50.78	50.70
Az 0/0.....	19.65	19.72

Propriétés.—L'acrylamide se présente sous la forme de feuillets brillants d'une grande ténuité, ayant quelquefois 1/2 centimètre de large sur 3 centimètres de long. En masse, elle offre un aspect blanc nacré, rappelant assez exactement l'apparence de la cholestérine.

Elle est complètement inodore, facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, et la plupart des dissolvants usuels.

L'action de la chaleur sur ce corps est très remarquable. L'acrylamide fond nettement à 84-85°. Si on élève progressivement la température, on constate, à l'aide d'un papier tournesol, qu'à partir de 125°, elle perd de l'ammoniaque. Entre 150 et 155°, le liquide se solidifie brusquement. Si on maintient la même température aussi longtemps que le tournesol est bleui, c'est-à-dire environ une demi-heure, on remarque que la perte de poids est insignifiante : 3^{gr},309 d'acrylamide n'ont perdu que 0^{sr},012. Le produit qui prend naissance dans la réaction a un aspect corné; il est dur, difficile à pulvériser; sa cassure est brillante et résineuse; il n'est pas cristallisé. Il est totalement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et tous les liquides neutres usuels; des dissolvants plus énergiques, comme l'acide acétique bouillant, sont également impuissants

à le dissoudre; il en est de même de l'acide chlorhydrique et des solutions alcalines, qui ne le dissolvent pas, même sous l'influence d'une ébullition prolongée. Etant donnée cette résistance à des réactifs aussi énergiques, le produit en question paraît être un polymère très élevé de l'acrylamide.

Si l'on chauffe l'acrylamide au delà de 155° , elle dégage constamment de l'ammoniaque; entre 190 et 200° , le dégagement devient abondant; il se fait alors une véritable décomposition, qui s'accroît au fur et à mesure que la température s'élève.

Aucune amide connue ne se comporte d'une façon analogue sous l'influence de la chaleur.

L'acrylamide fixe facilement le brome à froid, en donnant la dibromopropionamide $\alpha\beta$, (2, 3, dibromo-propane-amide)

Voici comment il convient d'opérer :



0^{gr}845 d'acrylamide sont dissous dans 20 centimètres cubes de chloroforme; on ajoute la quantité calculée de brome, soit 1^{gr},905, préalablement dissous dans 30 centimètres cubes de chloroforme. Au bout de deux heures, la liqueur est décolorée, indice de l'absorption totale du brome; il ne s'est pas dégagé d'acide bromhydrique pendant la réaction. Les parois du vase sont tapissées de petits cristaux qu'on isole, et qu'on purifie par cristallisation dans le même dissolvant. Le composé obtenu fond alors à $130-133^{\circ}$. L'analyse lui attribue la formule de la dibromopropionamide.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{COAzH}_2.$
Br 0/0.....	70.16	69.26

La différence entre le résultat trouvé et celui prévu par la théorie, quoique faible, montre cependant qu'à côté de la dibromopropionamide, il se fait une petite quantité d'un dérivé plus bromé, qu'il est d'ailleurs impossible d'éliminer complètement par cristallisation.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

**N° 82. — Sur quelques acrylamides substituées;
par M. MOUREU.**

On a vu dans le précédent mémoire que, chauffée progressivement, l'acrylamide fondait d'abord, se solidifiait ensuite, et qu'à une température plus élevée, elle subissait une décomposition totale. Il était important de voir si les amides substituées les plus simples, celles dans lesquelles un atome d'hydrogène serait remplacé par

un groupe méthyle ou éthyle, se comporteraient d'une façon analogue sous l'influence de la chaleur, ou si le remplacement d'un atome d'hydrogène par ces résidus alcooliques ne donnerait pas à la molécule une stabilité suffisante pour que la distillation fût possible, comme pour la plupart des autres amides substituées de la série grasse.

C'est dans ce but que la méthylacrylamide et l'éthylacrylamide ont été préparées. Disons tout de suite que leurs propriétés diffèrent totalement de celles de l'acrylamide; ce sont des corps liquides et distillables.

Nous décrirons à la suite un certain nombre d'amides substituées de la série aromatique; ce sont des corps solides et bien cristallisés, facilement décomposables par la chaleur.

Méthylacrylamide [*Propène-méthylamide*] $\text{CH}^2=\text{CH}\cdot\text{COAzHCH}^3$.

Pour préparer ce composé, on fait passer un courant de gaz AzH^3CH^3 , soigneusement desséché sur de la ponce potassée, à travers une solution benzénique de chlorure d'acryle au 10^{me} refroidie par de la glace. Après saturation, on filtre pour séparer le chlorhydrate de méthylamine insoluble. Le benzène est chassé par distillation; le résidu est rectifié dans le vide. On obtient un liquide qui distille sous 3 centimètres de pression entre 126° et 129°. Analysé, il donne les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}\cdot\text{COAzHCH}^3$.
H 0/0.....	8.58	8.24
C 0/0.....	56.73	56.47
Az 0/0.....	16.36	16.47

La méthylacrylamide est un corps liquide incolore, ayant une odeur très faible et analogue à celle de l'acétamide. Elle bout sans décomposition dans le vide; à la pression ordinaire, elle distille vers 220° avec décomposition partielle; sa densité à 0° est 1,018.

Ethylacrylamide [*Propène-éthylamide*] $\text{CH}^2=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{AzHC}^2\text{H}^3$.

En remplaçant, dans l'opération précédente, la méthylamine par l'éthylamine, on obtient l'éthylacrylamide.

C'est un liquide qui bout à 127°-130° sous une pression de 25 millimètres de mercure. Sa composition centésimale est la suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}\cdot\text{COAzHC}^2\text{H}^3$.
H 0/0.....	9.62	9.09
C 0/0.....	60.56	60.60
Az 0/0.....	13.84	14.14

Ce corps ressemble de tous points à la méthylacrylamide ; l'odeur est la même, et encore plus faible ; les deux corps distillent à la même température dans le vide et à la pression ordinaire. La densité de l'éthylacrylamide à 0° en 0,978.

Phénylacrylamide (propénoylaminobenzène)



On prend :

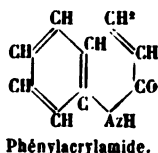
Chlorure d'acryle.....	55 ^r
Aniline.....	12
Benzène.....	50

L'aniline est ajoutée goutte à goutte à la solution benzénique de chlorure d'acryle ; le vase dans lequel on fait l'opération plonge dans l'eau froide. Quant la réaction est terminée, ce que l'on reconnaît à la disparition de l'odeur caractéristique du chlorure d'acryle, on filtre pour séparer le précipité. On le délaie dans deux à trois fois son poids d'eau à 50° acidulée par de l'acide chlorhydrique, qui dissout le chlorhydrate d'aniline et l'aniline en excès. Par filtration, on sépare l'amide, à peine soluble dans ces conditions, du chlorhydrate d'aniline dissous. L'amide est purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. Les cristaux, séchés dans le vide, fondent à 104°-105° ; ils ont la composition de la phénylacrylamide.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}\cdot\text{COAzHC}^6\text{H}^5.$
H 0/0.....	6.57	6.12
C 0/0.....	73.79	73.47
Az 0/0.....	9.17	9.52

La phénylacrylamide est un corps blanc, bien cristallisé, soluble, comme la plupart des anilides, dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, le chloroforme, moins soluble dans le benzène. Il fond à 104-105°.

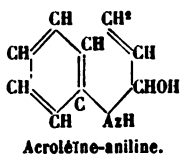
Si nous écrivons la formule développée de la phénylacrylamide à côté de celle de la quinoléine, nous voyons les étroites relations qui existent entre la constitution de ces deux corps.



En enlevant par la pensée à la phénylacrylamide 1 molécule

d'eau, on obtient, par fermeture de la chaîne, la formule de la quinoléine.

On sait que l'acroléine-aniline



soumise à la distillation sèche, donne naissance à la quinoléine par perte d'eau et d'hydrogène. Dans le cas qui nous occupe, les changements à apporter dans la molécule se bornent à une simple élimination d'eau. Néanmoins, je n'ai pas réussi à faire de la quinoléine avec la phénylacrylamide.

Si l'on chauffe peu à peu la phénylacrylamide, la décomposition commence à 275°; elle est active à 300°. On recueille à la distillation quelques gouttes d'une huile entraînable par la vapeur d'eau et soluble dans les acides; sa solution chlorhydrique, traitée par le bichlorure de platine, le réduit sans donner de chloroplatinate; le bichromate de potassium, réactif si sensible de la quinoléine, ne donne lieu à aucun précipité.

On ne réussit pas davantage en se servant de déshydratants énergiques, comme l'acide sulfurique, l'anhydride phosphorique, le chlorure de zinc.

Si la réaction se fait dans le cas de l'acroléine-aniline, c'est sans doute à cause de la mobilité spéciale que possède l'atome d'oxygène fixé au carbone auquel est relié l'azote; aussi la chaleur suffit-elle à l'élimination de l'eau. Cette mobilité n'existe pas pour l'atome d'oxygène correspondant de la phénylacrylamide, et dès lors la transformation en quinoléine ne se fait plus.

Paratolylacrylamide (propénylamino-1-méthyl-4-benzène)



Ce corps se prépare comme la phénylacrylamide; on remplace l'aniline par la paratoluidine.

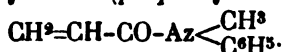
Ce sont de beaux cristaux blancs, nacrés, fondant à 141°. L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COAzH}_{(1)}\text{C}^6\text{H}^4_{(4)}\text{CH}_3.$
H 0/0.....	7.25	6.83
C 0/0.....	75.06	74.53
Az 0/0.....	8.08	8.69

Orthotolylacrylamide (propénylamino-1-méthyl-2-benzène)

En remplaçant dans la préparation précédente la paratoluidine par l'orthotoluidine, on obtient l'orthotolylacrylamide. C'est un corps bien cristallisé fondant à 100-110°. Il possède la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COAz}_{(1)}\text{C}^6\text{H}^4_{(2)}\cdot\text{CH}^3.$
H 0/0.....	7.00	6.83
C 0/0.....	74.72	74.63
Az 0/0.....	8.88	8.60

Acrylméthylphénylamide (propénylméthylaminobenzène)

On prend :

Méthylaniline.....	135 ^r
Benzène.....	100
Chlorure d'acryle.....	5

On verse peu à peu et en refroidissant la méthylaniline dans la solution benzénique de chlorure d'acryle ; on sépare par filtration le précipité du chlorhydrate de méthylaniline. La solution benzénique est évaporée ; le résidu est repris par de l'eau à 50° acidulée par HCl ; on essore à la trompe l'amide insoluble dans ces conditions ; on la purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Elle fond à 76-77°, 5.

Analyse élémentaire.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COAz} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5. \end{matrix}$
H 0/0.....	7.37	6.83
C 0/0.....	75.06	74.53
Az 0/0.....	8.69	8.69

Orthoxyphénylacrylamide (propénylamino-1-benzène-ol-2)

On prend :

Orthoamidophénol finement pulvérisé.....	125 ^r
Chlorure d'acryle.....	5
Éther absolu.....	70

Dans la solution étherée de chlorure d'acryle au dixième, on verse avec précaution l'amidophénol délayé dans le reste de l'éther.

Quand l'odeur de chlorure d'acryle a disparu, on essore le précipité à la trompe ; on le lave à l'éther bouillant jusqu'à ce qu'il soit entièrement et facilement soluble dans l'eau. Le résidu de l'évaporation de la solution étherée est lavé à l'eau acidulée par HCl et séché à l'étuve à 100°. On le purifie par cristallisation dans le benzène. On ne réussit pas à l'avoir incolore ; il fond à 123-124°.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{COAz} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}^* \end{smallmatrix} \text{H}^* \text{OH}^*$
H 0/0.....	5.91	5.52
C 0/0.....	66.61	66.25
Az 0/0.....	9.16	8.58

Ce corps est immédiatement soluble à froid dans les alcalis ; la fonction phénol est donc restée intacte, et c'est sur le groupe amido-gène qu'a réagi le chlorure d'acryle.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 83. — Nitrile acrylique, cyanure de vinyle (propène-nitrile)
 $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CAz}$; par M. MOUREU.

Un procédé classique d'obtention des nitriles, dû à Dumas, consiste à déshydrater les amides par l'anhydride phosphorique. Cette méthode, appliquée à l'acrylamide, m'a permis de préparer le plus simple des nitriles non saturés, le nitrile acrylique $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CAz}$.

Préparation. — Dans un ballon auquel est soudé un tube latéral, on mélange, par simple agitation, de l'acrylamide, parfaitement sèche et finement pulvérisée, avec le double de son poids d'anhydride phosphorique. Le simple contact des deux substances produit un échauffement sensible. On distille au bain d'huile, qu'on chauffe à 150°, et dont on élève finalement la température jusqu'à 250°. Il est bon de n'opérer que sur 5 ou 6 grammes d'acrylamide à la fois.

Le liquide recueilli et distillé passe tout entier, après deux rectifications, à la température de 78°. Les rendements sont de 30 0/0 environ de la théorie. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CAz}$.
H 0/0.....	6.08	5.66
C 0/0.....	68.10	67.93
Az 0/0.....	26.84	26.41

La densité de vapeur, prise par la méthode de V. Meyer, dans de la vapeur d'aniline (183°), a été trouvée égale à 1,84, la densité théorique étant 1,83.

Enfin ce composé, en solution chloroformique, fixe le brome en quantité théorique.

Propriétés. — Le nitrile acrylique est un liquide mobile, incolore, possédant une faible odeur cyanhydrique. Contrairement à la plupart des composés acryliques, sa vapeur n'a pas d'action sur les yeux. Il est soluble dans l'eau ; il bout sous la pression ordinaire à 78°.

Le nitrile acétique bout à 84°, le nitrile propionique à 97° ; il est remarquable de voir le nitrile acrylique posséder une tension de vapeur notablement supérieure à celle de chacun de ces deux composés. C'est une double exception à la règle généralement admise sur les points d'ébullition, à savoir que, dans une série de corps analogues, les composés les plus riches en carbone bouillent plus haut que les autres, et que les composés non saturés ont un point d'ébullition supérieur aux composés saturés correspondants. On a vu plus haut que le chlorure d'acryle, bouillant à 75°, présentait la même particularité vis-à-vis du chlorure de propionyle, bouillant à 80°.

Le nitrile acrylique a pour densité à 0° 0,843. En fixant deux atomes de brome, il donne le nitrile $\alpha\beta$ -dibromopropionique $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CAz}$, que nous allons décrire.

Nitrile $\alpha\beta$ -dibromopropionique (2.3 dibromopropanenitrile)
 $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CAz}$.

6 grammes de brome, dissous dans 60 centimètres cubes de chloroforme, sont mélangés peu à peu avec 2^{sr},05 de nitrile acrylique, préalablement dilués dans 10 centimètres cubes du même solvant. L'absorption est lente ; elle devient rapide à la lumière solaire ; il importe que celle-ci ne soit pas trop vive ; on évite ainsi une substitution partielle du brome. Après décoloration de la liqueur, on chasse le chloroforme au bain-marie. Le résidu est distillé dans le vide ; le liquide passe, surtout au début et à la fin de la distillation, coloré en jaune, indice d'une légère décomposition. Après trois rectifications, on obtient un liquide lourd, à peine coloré, auquel l'analyse attribue la formule du dibromopropionitrile.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CAz}$.
Br 0/0.....	74.02	75.11
Az C ₃	6.19	6.57

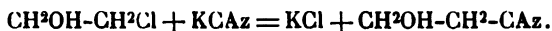
C'est un liquide insoluble dans l'eau ; sa vapeur irrite fortement et longtemps les yeux. Il a pour densité à 0° 2,161.

Transformation du nitrile hydracrylique en nitrile acrylique.

— On sait que l'acide hydracrylique ou β -oxypropionique $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ perd très facilement les éléments de l'eau pour donner de l'acide acrylique. La chaleur suffit pour opérer cette transformation, et si l'on essaye de distiller l'acide hydracrylique, c'est l'acide acrylique que l'on obtient.

Le nitrile hydracrylique $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2-\text{CAz}$, obtenu par Erlenmeyer, est notablement plus stable, car on peut le distiller sans décomposition. J'ai pensé que, sous l'influence d'un agent déshydratant comme l'anhydride phosphorique, il perdrait de l'eau et donnerait le nitrile acrylique; l'expérience a confirmé ces prévisions.

Préparation du nitrile hydracrylique. — Erlenmeyer a obtenu ce corps en faisant réagir la monochlorhydrine du glycol sur le cyanure de potassium, d'après l'équation



Voici comment j'ai opéré. Dans 100 grammes d'alcool absolu, on dissout 20 grammes de monochlorhydrine. On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux. On laisse tomber goutte à goutte, très lentement, une solution aqueuse saturée de cyanure de potassium pur (cyanure, 17 gr.; eau, 26 gr.). Chaque goutte, au contact de la solution bouillante de monochlorhydrine, réagit immédiatement et produit un précipité de chlorure de potassium. Pour achever la réaction, on continue à chauffer pendant sept heures. Après refroidissement de la liqueur, on filtre pour séparer le chlorure de potassium, mélangé d'une très petite quantité de cyanure, ainsi qu'on peut s'en assurer par la réaction du bleu de Prusse. On distille l'alcool au bain-marie. Le résidu est abandonné pendant quatre ou cinq jours dans le vide sec. Il est constitué alors par un liquide sirupeux, noirâtre, à odeur légèrement cyanhydrique, dans lequel se trouvent quelques cristaux de chlorure de potassium, qu'on sépare par décantation. On le soumet directement à l'action de l'anhydride phosphorique.

Traitement du nitrile hydracrylique par l'anhydride phosphorique. — 7 grammes de nitrile hydracrylique brut sont mélangés par agitation avec 28 grammes d'anhydride phosphorique. Il y a échauffement notable. On distille au bain d'huile; la masse se boursoufle; on l'agite fréquemment avec une baguette de verre. Le bain d'huile est porté lentement jusqu'à la température de 250° .

Le liquide passé à la distillation, rectifié deux fois, bout à 78° .

C'est le point d'ébullition du nitrile acrylique, dont il possède d'ailleurs tous les caractères.

Un dosage d'azote a donné le résultat suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2 = \text{CH}-\text{CAz.}$
Az 0/0.....	26.32	26.41

La densité de vapeur, prise par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline (183°), a été trouvée égale à 1,83, la densité théorique étant 1,83.

Il y a donc identité complète entre le nitrile obtenu en partant de l'acrylamide et le nitrile provenant de la déshydratation du nitrile hydracrylique par l'anhydride phosphorique.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

**N° 84. — Sur un nouveau mode de préparation de l'urée;
par H. A. REYCHLER.**

Dans la préparation de l'urée d'après Wœhler, l'oxydation du cyanure alcalin a généralement lieu par voie sèche. Le premier qui ait réalisé cette réaction par voie humide est Baudrimont (1). Cet auteur a oxydé le cyanure par le permanganate de potassium, de deux manières différentes; opérant en solution alcaline il a constaté la formation de beaucoup d'azotite et de peu d'urée; en solution acide il a pu obtenir une notable quantité d'urée, mêlée de plusieurs produits secondaires. L'extrême instabilité de l'acide cyanique en solution acide tend à faire considérer ce dernier procédé comme peu rationnel. Aussi Volhard (2) a-t-il fait agir le permanganate en solution alcaline, mais à basse température. En évitant tout échauffement, ce qui rend l'opération très longue, il a obtenu 68 0/0 de la quantité d'urée indiquée par la théorie.

De mon côté j'ai trouvé dans l'hypochlorite de sodium un excellent agent d'oxydation par voie humide, capable de transformer le cyanure en cyanate avec un rendement de près de 90 0/0.

I. Cyanure de potassium et hypochlorite alcalin. — Ayant engagé M. Joos, étudiant du doctorat ès sciences, à essayer cette réaction, j'ai eu le plaisir de constater dès le premier essai une pleine réussite. En faisant les transformations nécessaires (cyanate alcalin, cyanate d'ammonium, urée) M. Joos a obtenu un poids de nitrate d'urée correspondant à 72 0/0 de la quantité théorique.

J'ai répété l'expérience en analysant tous les produits employés,

(1) *Ber. der D. ch. G.*, t. 13, p. 927.

(2) *Ibid.*, t. 24, Ref. 3.

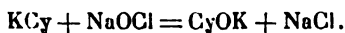
et en déterminant le rendement par l'analyse du produit brut obtenu, sans passer par la précipitation de l'urée à l'état de nitrate. Voici le compte rendu détaillé d'un de mes essais. A une solution aqueuse renfermant 5 grammes de cyanure de potassium j'ajoute petit à petit (en agitant convenablement le mélange, mais sans prendre aucune précaution spéciale pour le maintien d'une très basse température) une solution étendue d'hypochlorite alcalin renfermant exactement 5^{gr},72-de NaOCl. Le mélange dégage une odeur extrêmement piquante, due sans doute à la présence d'un dérivé chloré du cyanogène. Après disparition complète de cette odeur, c'est-à-dire après un repos d'environ une demi-heure, j'ajoute un excès de sulfate d'ammonium, soit une dizaine de grammes, et je chauffe à l'ébullition. Par évaporation à sec j'obtiens un premier résidu. Extrayant celui-ci par l'alcool (à 94°), et évaporant à nouveau, j'obtiens un produit brut pesant 9^{gr},65 et renfermant :

Urée	4 ^{gr} ,120
Chlorure d'ammonium.....	1,740
Chlorure de sodium.....	2,925
Eau de cristallisation (calculée)	0,900
	9,685

Le rendement en urée est de 89,4 0/0. Le dosage de cette substance a été fait d'après le procédé Bunsen modifié par Salkowski (Berichte, t. 3, p. 719).

Le chlorure d'ammonium est en partie libre, en partie combiné à l'urée. Le chlorure de sodium se trouve probablement engagé en totalité dans la combinaison bien connue $\text{COAz}^3\text{H}^4.\text{NaCl}.\text{H}^2\text{O}$. C'est d'après cette supposition que j'ai calculé les 0^{gr},900 d'eau de cristallisation.

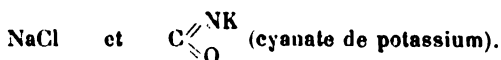
Pour l'interprétation théorique de l'action oxydante on pourrait se contenter d'écrire l'équation :



Mais pour aller un peu plus au fond des choses il convient peut-être de reprendre les idées de M. Nef (*Annalen*, t. 370, p. 267), et de considérer l'acide cyanhydrique comme une combinaison non saturée dérivant de l'oxyde de carbone. Dans cette hypothèse la fixation de l'hypochlorite se ferait de la manière suivante :



Cette dernière molécule se décomposerait en :



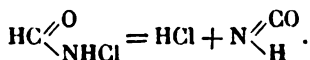
II. *Cyanure de potassium et bioxyde de sodium.* — En oxydant en solution aqueuse étendue une molécule de cyanure de potassium par une molécule de bioxyde alcalin, et faisant la transformation du cyanate en urée, j'ai pu obtenir une petite quantité de cette dernière (1^{er},5 en partant de 10 grammes de cyanure).

III. *Formamide et hypochlorite alcalin.* — La formamide est le premier degré d'hydratation de l'acide cyanhydrique.

J'ai mis en présence une solution aqueuse de 4^{er},5 de formamide et une quantité équivalente d'une solution d'hypochlorite de sodium (7^{er},45 de NaOCl). Après addition de 28^{er},06 de carbonate de sodium cristallisé, j'ai laissé reposer pendant une heure, puis j'ai ajouté 13^{er},2 de sulfate d'ammonium et commencé l'évaporation. Le résidu a été repris par l'alcool, et la solution alcoolique a été évaporée. Ce nouveau résidu traité par un peu d'eau et additionné d'acide nitrique ordinaire a fourni 4^{er},6 de nitrate d'urée. Le rendement a donc atteint 37,5 0/0 de la théorie.

Pour l'interprétation de cette réaction il faut tenir compte des travaux de Hofmann (*Berichte*, t. 15, p. 752). Par l'action successive du brome et de la soude caustique sur la formamide, le savant Berlinoïse a obtenu une substance très instable de la formule HCOAzHBr.

Il est probable que j'obtiens d'une manière analogue le produit chloré correspondant, lequel se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanique. Comme j'opère en milieu alcalin, ces acides passent à l'état de sels :



J'ai essayé encore l'oxydation de la formamide par le bioxyde de sodium, mais ne suis pas parvenu à obtenir de l'urée de cette manière.

N° 85. — Sur l'essence d'eucalyptus; par HH. G. BOUCHARDAT et OLIVIERO.

M. Voiry, qui a fait une étude développée de l'essence d'eucalyptus globulus et des myrtacées, nous a fait parvenir des résidus de l'extraction de l'eucalyptol des quantités assez considérables

de cette essence, dans le but d'en retirer le carbure dextrogyre qu'elle renferme.

Les parties les plus volatiles ont été traitées par une quantité appropriée de bisulfite de soude. Les cristaux formés ont été essorés, lavés à l'alcool, puis à l'éther, et décomposés ensuite pour régénérer les aldéhydes, qui sont, comme l'a montré M. Voiry, principalement formées de l'aldéhyde valérique, que nous avons reconnu être inactive sur le plan de polarisation. En outre, nous avons trouvé une petite proportion d'aldéhyde hexylique $C^{12}H^{12}O^2$, non encore signalée.

Le produit de l'essorage des cristaux fournis par le bisulfite a été exactement neutralisé par la soude caustique, puis soumis à la distillation fractionnée. Les portions passant avant 150° ont été une seconde fois traitées comme ci-dessus par le bisulfite, qui enlève encore des traces d'aldéhyde.

Un dernier fractionnement, après déshydratation, sépare une petite quantité de produit passant vers 80° , qui est formé par de l'alcool éthylique $C^4H^6O^2$. Cet alcool a été transformé en iodure bouillant à la température donnée et dont l'analyse a été faite.

La température des produits distillés s'élève rapidement, et, vers 132° , il passe en quantité relativement abondante un produit huileux dont les vapeurs provoquent facilement la toux, et qui est constitué pour la plus grande partie par de l'alcool amylique. Mais comme cet alcool renferme toujours un peu de térébenthène dextrogyre, $\alpha = +42^\circ$ environ, les analyses faites ne correspondent pas à la formule indiquée. Nous avons transformé cet alcool amylique en éther chlorhydrique à l'aide du perchlorure de phosphore en utilisant les portions $128-130^\circ$, $130-135^\circ$ et $135-140^\circ$.

Le chlorure d'amyle obtenu se sépare alors plus facilement des dernières portions de térébenthène qui souillaient l'alcool amylique; on peut l'obtenir suffisamment pur pour être analysé; les chiffres de chlore trouvés correspondent à cette composition $C^{10}H^{11}Cl$. Enfin une portion de l'alcool amylique a été oxydée par le mélange chromique et a fourni l'aldéhyde et l'acide valérique facilement reconnaissables.

Tous les produits de fractionnement avant 160° ont le pouvoir rotatoire à droite, quand on examine l'essence d'eucalyptus globulus pure. Cependant nous estimons que l'alcool amylique trouvé est au moins pour la majeure partie formé d'alcool amylique ordinaire inactif. La majeure partie passe, en effet, vers 132° ; à chaque rectification, on constate que la déviation de cette portion diminue. L'éther chlorhydrique est inactif.

En outre, à la fin de l'année dernière, M. Voiry nous a donné des résidus provenant d'une nouvelle fabrication d'eucalyptol qui nous a fourni des particularités intéressantes et provenant de 30 kilogrammes d'essence. Sans nous méfier de l'identité des produits, nous avons mélangé une *très faible proportion* de produits anciens dextrogyres fractionnés de 140 à 150° à ce nouveau produit.

Nous avons trouvé de même dans ce mélange des aldéhydes butylique, amylique et hexylique, des alcools éthylique et amylique; mais le carbure térébenthénique était sensiblement inactif. Nous croyons utile de donner les détails de ce nouveau fractionnement, 12 rectifications avec un appareil à 5 boules. Les poids d'eucalyptol obtenus nous sont inconnus, mais sont 50 à 100 fois plus élevés que ceux de l'alcool amylique trouvé :

125-130.....	$p = 9^{\text{sr}}$	$l = 10 \alpha_p = +3^{\circ} 48'$
130-135.....	11	+4
135-145.....	9	+4
145-150.....	19	+3,40
150-153.....	24	+2,46
153-155.....	270	+0,46
155-156.....	310	+0,4
156-158.....	452	-0,34
158-160.....	105	-1,44
160-163.....	140	-2,16
163-165.....	90	-2,50
165-168.....	88	-2,6
168-171.....	120	-0,36
171-173.....	215	+0,32
173-175.....	440	+4,4
175-176.....	262	+6,20
176-178.....	55	+7,18

Les résidus ont été mis de côté; ils sont dextrogyres; les portions de 173° à 176° donnent de l'eucalyptol dans un mélange de glace et de sel; on le sépare chaque fois. Les produits actifs se concentrent ainsi dans les eaux-mères; le produit lévogyre, dans ce cas, paraît être un carbure $C^{20}H^{16}$ analogue à celui que M. Bertrand annonce exister dans le Niaoulicitrène? Le produit dextrogyre est un hydrate à point d'ébullition plus élevé.

Il est vraisemblable que dans la distillation faite à Cannes on aura mélangé les feuilles de divers eucalyptus, d'aspect très voisin de celui du globulus. Par suite, on doit rencontrer dans cette famille, comme dans la famille des Pinus qui fournissent les térébenthènes,

des arbres donnant les uns des carbures, térébenthènes bouillant à 157°, dextrogyres, les autres des carbures lévogyres.

Rappelons que M. Voiry a montré que l'eucalyptus citriodora ne donnait pour ainsi dire pas d'eucalyptol, mais un carbure terpilénique dont M. Wallach a étudié récemment quelques propriétés (*isophellandrène*?).

Quant aux produits supérieurs dont nous poursuivons l'étude en ce moment, leur pouvoir rotatoire change au voisinage de 200°, et la rotation est inverse de celle que l'on observe avec les produits supérieurs de l'eucalyptus globulus dont nous avons terminé la séparation.

Nous poursuivons la séparation de ces produits supérieurs, dont nous avons pu retirer deux hydrates différents et un troisième produit nettement défini, indépendamment des isomères physiques signalés précédemment.

**N° 86. — Sur la composition chimique de l'essence de Niaouli ;
par M. G. BERTRAND.**

Le Niaouli (*Melaleuca viridiflora* de Brongniart et Gris) est un arbre de la famille des Myrtacées, qui croît en abondance à la Nouvelle-Calédonie. Ses feuilles fraîches donnent, par distillation en présence de l'eau, jusqu'à 2,5 0/0 de leur poids d'une essence jaune pâle, tirant un peu sur le vert, et dont l'odeur douce et spéciale rappelle celle du cajeput.

Cette essence a déjà été étudiée par quelques chimistes, notamment par M. Robinet (1) et M. Voiry (2), mais on n'en avait pas encore donné l'analyse complète. Grâce à l'obligeance de M. le voyageur Grandjean, j'ai pu examiner une quantité notable de produit pur, préparé sous ses yeux dans l'usine néo-calédonienne de M. Prevet, par distillation dite à la vapeur.

Cette essence, dont la consistance est plutôt oléagineuse, a pour poids spécifique 0,922 à +12°, et dévie le plan de la lumière polarisée de 0°42' à droite ; mais ces caractères ne sont pas absolus. Un autre échantillon, préparé par M. Grandjean avec de jeunes feuilles, était très mobile, d'une densité 0,908 et déviait de — 1°20'.

L'essence de Niaouli est complètement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les carbures du pétrole, le benzène et les huiles grasses, mais insoluble dans l'eau et la glycérine. Elle résiste, sans se congeler, aux froids les plus vifs de l'hiver, ne cris-

(1) Thèse de l'École de pharmacie de Paris, 1874.

(2) Thèse de l'École de pharmacie de Paris, 1888.

tallisant qu'à la température voisine de -50° produite par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle.

Traitement par la potasse. — Complètement neutre au papier de tournesol sensible, l'essence de niaouli abandonne néanmoins, par agitation avec une lessive de potasse, une quantité très petite d'acides volatils, qu'on peut mettre en liberté par distillation, après avoir saturé l'alcali par un léger excès d'acide sulfurique(1). Le distillat, neutralisé par le carbonate de baryum, est filtré et concentré : il donne $0^{\text{r}},15$ de sel sec par kilogramme d'essence. Ce sel présente les caractères du valérienate de baryum, mélangé probablement d'une faible proportion d'homologues inférieurs.

L'acide valérianique n'est pas le seul corps que la potasse enlève à l'essence : le distillat contient aussi quelques gouttelettes huileuses, jaunes, insolubles dans l'eau sur laquelle elles surnagent, à odeur forte et aromatique, offrant quelque analogie avec le principe de l'essence de *Gaultheria procumbens*. Malheureusement, je n'ai pu en déterminer la nature, car la petite quantité que j'en avais extraite de plusieurs kilogrammes d'essence a été perdue accidentellement.

Traitement par le bisulfite de sodium. — Après son lavage à la potasse, l'essence est fortement agitée, à plusieurs reprises, avec une solution sirupeuse de bisulfite de sodium. Pour détruire l'émulsion qui se produit, on ajoute un peu d'eau, et après repos suffisant, le bisulfite est décanté, filtré sur un papier mouillé, neutralisé avec précaution par la soude étendue et distillé. Il passe un mélange laiteux d'eau et d'aldéhyde benzoïque, qu'on rectifie avec l'appareil de Schloesing, servant au dosage de l'ammoniaque. Presque toute l'aldéhyde passe avec les premiers centimètres cubes d'eau. On la décante et on la dessèche sur du chlorure de calcium fondu. Elle distille presque tout entière à 180° , sauf quelques gouttes au commencement, qui offrent une densité moindre que celle de l'eau, et une odeur rappelant l'aldéhyde butyrique ou plutôt valérique. Rendement 0,2 0/0.

Recherche des éthers. — C'est dans l'essence ainsi épuisée qu'on peut démontrer la présence des éthers. Dans ce but, 500 grammes d'essence sont chauffés avec un demi-litre d'alcool

(1) L'essence et la lessive alcaline s'émulsionnant avec une extrême facilité, il faut laisser déposer le mélange pendant vingt-quatre heures au moins, avant de décantier la couche inférieure aqueuse, et bien éviter dans cette dernière opération l'entraînement d'une petite quantité d'essence, ce qui obligerait à un nouveau repos.

potassé au dixième, soit à l'ébullition au réfrigérant ascendant, soit à l'autoclave à 110-115°, en matras scellé. Après une quinzaine d'heures, le mélange est additionné de son volume d'eau; il se sépare en deux couches dont l'inférieure, hydro-alcoolique, contient avec l'excès de potasse tous les sels qui ont dû se former; on en chasse l'alcool par distillation. Sursaturée par l'acide sulfurique, elle fournit, par un traitement semblable à celui décrit plus haut, 0^{sr},7 de sels secs de baryum, presque uniquement formés de valérianate.

L'essence examinée contient donc un éther valérianique, qu'on peut rapporter au terpilénol, mais pas d'éther acétique, au moins en quantité sensible, ainsi que le supposait M. Voiry (1). L'acide acétique, mis en liberté par la distillation de l'essence, doit donc avoir une autre origine que la décomposition d'un éther correspondant du terpilénol.

Recherche des composés sulfurés.—L'odeur désagréable qu'on perçoit quand on distille l'essence de Niaouli, me faisant supposer la présence d'un produit sulfuré facilement décomposable, j'ai oxydé une portion d'essence par l'acide nitrique. La couche acide résultant de ce traitement, évaporée presque à sec et reprise par l'eau, donne par addition de chlorure de baryum, un très faible précipité de sulfate, confirmant ma supposition.

Distillation fractionnée. — Après ces essais préliminaires, j'ai soumis plusieurs kilogrammes d'essence à la distillation fractionnée, à l'aide d'une colonne Lebel-Henninger à cinq boules, en opérant par fractions de 500 grammes, pour éviter un chauffage trop prolongé.

L'ébullition est d'abord difficile, à cause d'une certaine quantité d'eau qui passe, un peu au-dessous de 100°, accompagnée de produits à odeur irritante, rougissant à l'air avec le temps, puis la température monte vers +167° et la distillation, devenue régulière, fournit les fractions suivantes :

Températures.	Rendement.	Rotation polarimétrique (l = 1 décimètre).
167-170°	12 à 14 %	$\alpha_D = + 9^{\circ}20'$
170-173°	20 %	$\alpha_D = + 4^{\circ}40'$
173-175°	30 à 32 %	$\alpha_D = + 0^{\circ}02'$
175-180°	10 à 12 %	$\alpha_D = - 2^{\circ}25'$

A ce moment, la production d'un peu d'eau acide indiquant une

(1) *Loc. cit.*

décomposition partielle, la distillation est continuée sous pression réduite.

Tous les liquides passant au-dessous de 180° sont soumis à de nouvelles rectifications. On voit alors le point d'ébullition des premières portions s'abaisser à chaque fractionnement jusqu'à $155-156^{\circ}$, tandis qu'on sépare des quantités croissantes de produit $173-175^{\circ}$.

Térébenthène dextrogyre. — Le corps qui passe à $155-156^{\circ}$ est un carbure $C^{10}H^{16}$, un *térébenthène*. On le purifie par une série de distillations sur du sodium, en éloignant les portions extrêmes, jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire cesse d'augmenter d'une manière sensible.

C'est un liquide mobile, à odeur d'essence de térébenthine, ayant pour densité 0,865 à $+12^{\circ}$. Observé sous une épaisseur de 10 centimètres, il dévie le plan de la lumière polarisée de $+31^{\circ}34'$, d'où $[\alpha]_D = +36^{\circ}03'$.

Sa formule $C^{10}H^{16}$, est vérifiée par la densité de sa vapeur (trouvée 4,74, calculée 4,72). Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, il donne un monochlorhydrate cristallisé en feuilles de fougère, ayant, en solution alcoolique, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +25^{\circ}09'$.

Eucalyptol. — Quant à la fraction $173-175^{\circ}$ elle acquiert peu à peu, par suite des rectifications, un pouvoir rotatoire lévogyre, voisin de $-2^{\circ}45'$ qu'on ne peut dépasser. Si on la refroidit alors dans un mélange de glace et de sel, elle se prend, à partir de -6° , en une bouillie cristalline qu'on essore dans un entonnoir entouré d'un mélange réfrigérant. Les cristaux sont fondus, congelés de nouveau, et après trois ou quatre opérations semblables, ils constituent l'*eucalyptol* pur, fondant à $+1^{\circ}$ en un liquide d'odeur camphrée, optiquement inactif et bouillant à 175° . Cet *eucalyptol*, identique à celui des essences d'eucalyptus, de cajepout, de lavande, etc., a pour poids spécifique 0,930 à $+12^{\circ}$, et pour densité de vapeur 5,28 (calculé 5,34 pour $C^{10}H^{18}O$).

Sa solution au cinquième dans l'éther de pétrole, étant maintenue à -10° , donne, par l'action de l'acide chlorhydrique bien sec, une combinaison cristallisée instable, de la formule $(C^{10}H^{18}O)^2HCl$ (Cl trouvé : 10,72; calculé : 10,34) que l'eau décompose instantanément en acide chlorhydrique et *eucalyptol* régénéré (1).

Citrène lévogyre. — Des eaux-mères d'où provient l'*eucalyptol*,

(1) Cette combinaison a été signalée par M. Voiry (*loc. cit.*), d'après Wœlkel.

on peut encore, par une réfrigération énergique, retirer quelques cristaux. Finalement, elles possèdent une odeur citronnée avec la composition et les propriétés d'un mélange d'eucalyptol et d'un carbure $C^{10}H^{16}$. En tenant compte de leur densité (0,917 à 12°) et de leur activité optique ($\alpha_D = -4^{\circ}10'$) on voit qu'elles contiennent environ un cinquième de leur poids du carbure, dont le pouvoir rotatoire serait voisin de -20° . Cette manière de voir est en accord avec la densité de vapeur 5,18, trouvée pour une eau-mère déviant de $-4^{\circ}27'$.

D'après ces observations, l'eucalyptol de niaouli serait donc accompagné d'un citrène lévogyre, bouillant comme lui vers 175°, ce qui rend la séparation impossible.

Terpilénol. — On le retire de la portion d'essence qui bout au-dessus de 180°. Comme je l'ai signalé plus haut, la distillation de ce résidu met en liberté une certaine quantité d'eau à réaction fortement acide. Je me suis assuré que cette réaction était due à l'acide acétique, mélangé peut-être d'un peu d'acide formique, d'après la réduction partielle qu'éprouve le sel d'argent quand on cherche à le redissoudre dans l'eau bouillante. A la pression ordinaire, la décomposition est assez notable; sous pression réduite (4 à 5^c) elle est encore sensible. Dans les deux cas, la distillation sépare un produit unique, sirupeux, bouillant vers $+220^{\circ}$ à la pression normale; ce qui reste dans l'appareil distillatoire est un mélange épais de produits résinifiés, de couleur verdâtre. Deux ou 3 centimètres cubes du liquide sirupeux sont soumis à un froid de -50° , à l'aide du chlorure de méthyle; ils se prennent en une masse cristalline dont une trace, servant d'amorce, suffit pour transformer en cristaux, à la température ordinaire, tout le reste du liquide. Ces cristaux, essorés à la trompe, fondent vers $+30^{\circ}$, bouillent à 218° , et présentent tous les caractères du *terpilénol* de MM. Bouchardat et Lafont (1); seulement, ils sont lévogyres $[\alpha]_D = -2^{\circ}10'$. Le rendement de l'essence en ce produit est d'environ 3 0/0.

Conclusions. — En résumé, l'analyse immédiate de l'essence de niaouli montre qu'elle contient :

En petite quantité : des acides gras volatils (acide valérianique surtout) — un corps à fonction phénolique, paraissant voisin du salicylate de méthyle — un produit sulfuré — des éthers du *terpilénol* (éther valérianique principalement) — de l'aldéhyde benzoïque, accompagnée d'une trace d'aldéhyde valérique.

(1) *Comptes rendus*, t. 102, p. 1555

Et comme constituants principaux : 1° un térébenthène dextrogyre ; 2° de l'eucalyptol $C^{10}H^{18}O$, inactif, bouillant à 175°; c'est le corps le plus important de l'essence qui en renferme les deux tiers de son poids ; 3° un citrène lévogyre, bouillant à la même température que l'eucalyptol ; 4° du terpilénol $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 218°.

Enfin, des produits résinifiés, résultant surtout de l'action de la chaleur.

Si on néglige les produits secondaires, on observe que l'essence de niaouli est formée, en dehors du térébenthène dextrogyre, par un mélange de trois corps : l'eucalyptol, un carbure bouillant à 175° (probablement citrène) et un terpilénol : c'est précisément la composition du *terpinol* de List (1), et l'on sait que celui-ci s'obtient en chauffant, avec de l'eau acidulée, la terpine $C^{10}H^{16}, 2H^2O$, résultant elle-même de l'hydratation spontanée des terpènes $C^{10}H^{16}$. Ainsi préexiste dans un produit naturel toute une série de corps que nous faisons dériver les uns des autres, dans nos laboratoires, par des réactions d'une extrême simplicité. Il y a là au moins une coïncidence remarquable, pleine d'intérêt au point de vue de la synthèse naturelle des essences chez les végétaux (2).

N° 87. — Étude sur le titrage de la morphine dans l'opium ;
par MM. CANNEPIN et VAN EIJK (Extrait) (3).

Parmi les causes d'erreur à signaler dans l'exécution des procédés classiques de titrage de l'opium, la plus importante est la suivante : on ne tient nul compte dans toutes ces opérations de la

(1) TANRET, *Bull. Soc. chim*, 1885. — BOUCHARDAT et LAFONT, *Comptes rendus*, t. 104, p. 996, et t. 106, p. 663.

(2) L'analyse de l'essence de niaouli m'a révélé un autre fait que je dois signaler. On admet, et cela est assez bien démontré par l'expérience, que les terpènes résultent de la soudure de deux molécules d'un carbure incomplet C^5H^8 : c'est ainsi qu'en chauffant le valérylène dérivé de l'alcool amylique, M. Bouchardat a obtenu un citrène (*Comptes rendus*, t. 80, p. 1446, et t. 87, p. 654). Or, j'ai trouvé dans l'essence de niaouli la trace de cette synthèse, effectuée cette fois dans le végétal : c'est un alcool amylique, qu'on peut extraire, en très petite quantité, des portions d'essence passant vers 130°, quand on sépare le térébenthène. Je me proposais de poursuivre cette recherche, et j'avais déjà mis en évidence la présence d'un alcool amylique dans les essences de cajepout et d'eucalyptus, quand j'ai appris, par M. Bouchardat lui-même, que ce savant était arrivé pour la dernière essence à un résultat identique, et plus avancé. Je ne continuerai donc pas ce travail, assez heureux de m'être rencontré avec un chimiste si distingué.

(Laboratoire de Chimie, au Muséum.)

(3) *Union pharmaceutique* des 30 avril et 15 mai 1893.

morphine qui reste en solution saturée dans le liquide au sein duquel s'est faite la précipitation par l'ammoniaque. Nous avons pu établir en déterminant la solubilité de la morphine dans les liquides de précipitation des divers procédés que la quantité de morphine échappée ainsi au dosage varie de 0^{sr},7 à 1^{sr},70 pour 100 grammes d'opium suivant le procédé employé. La deuxième cause d'erreur consiste dans la proportion de morphine dissoute par les lavages avec les différents liquides indiqués dans les procédés classiques. La perte ainsi causée est plus faible que la précédente et varie de 0^{sr},25 à 0^{sr},65 pour 100 grammes d'opium. La troisième cause d'erreur que comportent les procédés de dosage de la morphine réside pour quelques-uns dans l'épuisement incomplet de l'opium. L'expérience démontre que pour enlever à l'opium toute sa morphine par des digestions successives à l'eau distillée tiède il faut employer 500 à 600 centimètres cubes pour 10 grammes d'opium. On comprend donc facilement qu'une simple digestion dans une quantité limitée et restreinte d'eau distillée ou alcoolisée est insuffisante pour mettre en solution les composés peu solubles que forme la morphine dans l'opium.

En résumé l'imperfection des procédés généralement mis en pratique pour le titrage de l'opium peut diminuer le résultat vrai des quantités suivantes :

Pour 100 grammes d'opium :

1 ^o Morphine restée en solution dans le liquide de précipitation	gr	gr
	0,75	à 1,70
2 ^o Morphine entraînée par les lavages	0,25	à 0,65
3 ^o Morphine non extraite	0,30	à 0,40

Parmi les procédés classiques exécutés sur plus de 100 échantillons d'opium, celui qui nous a donné les chiffres les plus élevés et concordants est le procédé Portes et Langlois. Néanmoins les résultats qu'il donne sont trop faibles et il comporte des causes d'erreur communes à tous les autres procédés. C'est à l'aide de ce procédé modifié que nous déterminons exactement la quantité de morphine contenue dans l'opium et nous allons exposer les raisons qui légitiment les modifications que nous y avons apportées.

Traitement de l'opium par l'eau et la chaux en excès. — Ce mode de traitement est le plus pratique pour extraire et isoler la morphine, tous les alcaloïdes de l'opium sont mis en liberté et n'entrent dans l'eau de chaux que grâce à leur solubilité d'alcaloïde, c'est-à-dire en très petite quantité, à l'exception de la mor-

phine qui forme avec la chaux un composé très soluble et qui se dissout entièrement.

Introduction d'éther. — Elle a pour but de faciliter la précipitation de la morphine en la faisant rapidement passer à la forme cristalline. Cet éther augmente le pouvoir dissolvant du liquide à l'égard de la petite quantité des autres alcaloïdes en présence, prévient leur précipitation possible par entraînement, tandis qu'il diminue la solubilité de la morphine dans l'eau.

Action du chlorhydrate d'ammoniaque. — La théorie indique que la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque nécessaire à la précipitation totale de la morphine d'un opium titrant 15 0/0 est de 0^{sr},34 pour 5 grammes d'opium ; dès lors en ajoutant au liquide représentant 5 grammes d'opium un poids de 0^{sr},50 de chlorhydrate d'ammoniaque, au lieu de 3 grammes indiqué par le procédé primitif, on est sûr d'en avoir mis un excès.

Nos recherches nous permettent de conclure que dans tous les titrages exécutés par ce procédé, la quantité de morphine qui reste en solution dans le liquide de précipitation est toujours la même ; la moyenne de nos déterminations démontre qu'elle est de 0^{sr},65 de morphine cristallisée pour 100 grammes d'opium ; par suite toute autre cause d'erreur étant éliminée, la solubilité de la morphine dans le liquide d'extraction enlèvera au résultat final 0^{sr},65 de morphine pour 100 d'opium. On peut donc pour réparer cette erreur augmenter le résultat trouvé de 0^{sr},65 de morphine pour 100 d'opium ou faire l'extraction de la morphine à l'aide d'une solution de chlorhydrate de morphine telle qu'elle renferme 0^{sr},65 de morphine cristallisée par litre. Nous préférons nous servir pour le traitement de l'opium par la chaux de cette solution qui renferme 0^{sr},805 de chlorhydrate de morphine cristallisé par litre. Pour le lavage du précipité nous employons de l'eau morphinée faite de la façon suivante. On porte à l'ébullition de l'eau distillée en présence d'un excès de morphine cristallisée et pulvérisée, et on laisse en repos jusqu'à ce que cette liqueur ne dépose plus de cristaux ; cette liqueur est alors saturée et renferme 0^{sr},42 de morphine cristallisée par litre.

Nous croyons dès lors, en mettant à profit les documents exposés ci-dessus, pouvoir titrer exactement la morphine dans l'opium de la façon suivante :

1° Peser 10 grammes d'opium, 4 grammes de chaux éteinte, les piler soigneusement dans un mortier en y ajoutant par fractions 100 centimètres cubes de la solution de chlorhydrate de morphine

indiquée (0^{sr},805 par litre), laisser digérer une demi-heure en agitant de temps en temps.

2° Jeter le mélange sur un filtre ; évaporer rapidement au bain-marie à 100° les 20 centimètres cubes du début de la filtration.

3° Peser du liquide filtré un poids égal à 50 grammes augmenté du poids des matières fixes solubles cédées par 5 grammes d'opium (en moyenne 34 0/0 du poids de l'opium) ce qui fait environ 52 grammes.

4° Ajouter au liquide 10 centimètres cubes d'éther et agiter de façon à saturer d'éther la solution aqueuse.

5° Ajouter 0^{sr},50 de chlorhydrate d'ammoniaque, exempt de carbonate d'ammoniaque, dont on facilite la solution à l'aide d'un agitateur, et agiter jusqu'à apparition très nette du précipité. Laisser reposer deux heures.

6° Décanter l'éther et le jeter sur un filtre taré sur lequel on filtrera ensuite tout le liquide, et où l'on recueillera le précipité de morphine ; laver à l'eau morphinée (à 0^{sr},42 de morphine par litre) jusqu'à décoloration du filtre et du précipité. On ne doit pas craindre de laver avec 150-200 centimètres cubes d'eau morphinée, afin d'entraîner les traces de chaux que la morphine pourrait retenir.

7° Dessécher le filtre et son contenu à l'étuve dont la température ne doit pas dépasser 98° et peser le tout.

La morphine obtenue par ce procédé présente les caractères de la morphine pure cristallisée. Traitée par l'éther et le chloroforme, elle ne cède rien à ces dissolvants ; elle est complètement soluble dans l'alcool et les alcalis caustiques ; son pouvoir rotatoire et sa capacité de saturation vis à vis des acides, comparés à ceux de la morphine cristallisée pure, leur sont identiques.

Il est bon de vérifier le résultat obtenu par pesée, à l'aide du polarimètre ou du titrage alcalimétrique.

1° Pour l'essai au polarimètre, on reprend le précipité de morphine par 25 centimètres cubes d'acide acétique étendu de 4 fois son volume d'eau environ (le titre de l'acide n'a aucune influence sur le pouvoir rotatoire). On filtre la solution et on examine dans un tube de 20 centimètres. Dans ces conditions : 1° L'essai polarimétrique a indiqué la présence de 0^{sr}.9091 de morphine cristallisée par litre de solution, c'est-à-dire 0^{sr},02273 pour 25 centimètres cubes.

2° Pour le titrage alcalimétrique, nous croyons que la manière la plus commode de l'exécuter est de dissoudre la morphine dans un excès d'acide titré, et de déterminer cet excès en présence de

cochenille sensible, à l'aide d'une liqueur alcaline titrée. L'orangé de méthyle est également commode lorsque les solutions sont colorées.

(Nous ferons remarquer en passant que la morphine et la codéine colorent manifestement en rouge la phtaléine incolore et neutre. Si on ajoute à la solution colorée de l'alcool neutre, la teinte diminue et disparaît lorsque la quantité d'alcool est suffisante. Ainsi nous avons reconnu que pour titrer exactement un acide, en présence de morphine, à l'aide de la phtaléine, la liqueur devait renfermer 88.6 0/0 d'alcool en volume ; en présence de la codéine la liqueur doit marquer 44°5 environ.)

Nous devons, en terminant, dire que le procédé de dosage de la morphine dans l'opium de MM. Teschemacher et D. Smith nous a toujours donné des résultats très voisins, mais toujours inférieurs à ceux donnés par notre procédé.

N° 88. — Sur une nouvelle méthode de recherche des alcaloïdes, de la saccharine et de l'acide salicylique; par MM. LINDEMAN et MOTTEU.

On sait depuis le travail de MM. Berthelot et Jungfleisch sur le passage des corps entre liquides non miscibles, qu'un corps mis simultanément en présence de deux dissolvants, dans chacun desquels il peut se dissoudre séparément, ne se dissout jamais en totalité dans l'un d'eux à l'exclusion de l'autre. Le corps soluble se partage entre les deux dissolvants, suivant une relation simple. Les quantités dissoutes par un même volume des deux liquides, sont entre elles dans un rapport constant désigné sous le nom de *coefficient de partage* (1). Pour obtenir ce partage, on agite le liquide ayant dissout le corps, avec un autre dissolvant convenablement choisi. C'est ainsi que l'eau, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, le chloroforme, sont souvent employés pour extraire les corps dissous dans d'autres véhicules (2).

L'observation nous a prouvé qu'on peut arriver au même résultat, en procédant, non plus par agitation, mais en superposant simplement les liquides ou en les séparant par une membrane. Une expérience très simple, et en même temps fort démonstrative, par suite des phénomènes de coloration qui permettent de suivre le phénomène, ne laisse aucun doute à cet égard. On place dans une série de vases, de l'eau iodée, puis on introduit avec précau-

(1) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Bull. Soc. chim.*, t. 43, p. 303 et 307.

(2) *Ibid.*

tion dans l'un, de l'éther, dans un autre, de l'alcool amylique, dans un troisième du chloroforme, dans un quatrième du benzène, de manière à éviter tout mélange, et avoir deux liquides nettement superposés. Suivant l'épaisseur des couches des liquides et suivant la température, on obtient au bout d'un temps plus ou moins long, la décoloration complète de l'eau iodée, et l'éther, l'alcool amylique, le benzène, le chloroforme prennent la couleur propre aux solutions d'iode dans ces différents dissolvants. Avec une couche d'un centimètre d'épaisseur pour chaque liquide, la décoloration de l'eau iodée par le chloroforme est complète au bout de dix-neuf heures, la température étant de 13°. Le benzène, l'éther, l'alcool amylique exigent un temps un peu plus long. Avec une épaisseur de deux centimètres, l'eau iodée n'est complètement décolorée par le chloroforme qu'au bout de plusieurs jours, la température restant la même. Il est donc avantageux pour la rapidité de l'équilibre final, d'opérer avec des couches de liquides de faible épaisseur.

On peut faire l'expérience inverse : dissoudre de l'iode dans du chloroforme, et superposer ensuite de l'eau avec les mêmes précautions que tantôt. Après un contact plus ou moins prolongé suivant la quantité d'iode dissoute dans le chloroforme, l'eau se charge d'iode et se colore plus ou moins.

La décoloration de l'eau iodée par l'emploi de couches superposées de chloroforme, de benzène, etc., nous avait fait supposer le passage complet de l'iode dans les dissolvants. Un examen plus attentif nous a démontré qu'il ne s'était produit qu'un partage. Ce partage, étant donnée l'énorme différence de solubilité de l'iode dans l'eau et le chloroforme, le benzène, etc., tend vers une limite extrême, et la quantité d'iode restant en solution dans l'eau, sans être nulle, est insuffisante pour colorer le liquide.

Sépare-t-on les deux liquides peu miscibles par une feuille de papier parchemin, en se servant d'un dialyseur, les mêmes phénomènes de partage se produisent, et aboutissent au même état d'équilibre final que dans le cas d'agitation ou de superposition. Nous avons repris un des systèmes mis en expérience dans le travail de MM. Berthelot et Jungfleisch : acide succinique, eau et éther. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques uns des résultats obtenus :

TABLEAU

Acide succinique : eau et éther (temp. 18°).

SOLUTIONS CONCENTRÉES : 40 gr. environ d'acide succinique dans un litre d'eau.	VOLUME D'EAU DE BARYTE qui sature 10 ^{cc} de :		COEFFICIENT de partage.
	liqueur aqueuse.	liqueur éthérée.	
Par agitation.....	62,2	9,85	6,3
	62,1	10,0	6,2
Par superposition (après 22 heures).	62,0	10,1	6,27
	62,7	10,2	6,11
Par interposition d'une membrane (après 24 heures).....	61,0	10,5	5,8
	60,0	10,0	6,0
SOLUTIONS ÉTENDUES 10 gr. environ d'acide succinique dans un litre d'eau.			
Par agitation.....	33,5	6,5	5,2
	32,2	6,5	4,9
Par superposition.....	33,8	6,2	5,5
	33,3	6,7	5,0
Par interposition d'une membrane.	32,4	6,0	5,4
	33,5	6,5	5,2

L'interposition d'une membrane ne met donc aucun obstacle à l'accomplissement du partage final des corps entre les dissolvants, mais elle entrave le phénomène qui est retardé par sa présence : On a pris 200 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide succinique dont 10 centimètres cubes sont neutralisés par 71^{cc},7 d'eau de baryte.

Après quatre heures et demie de superposition avec 100 centimètres cubes d'éther, 10 centimètres cubes de solution d'acide succinique sont saturés :

Dans une 1^{re} expérience par 64^{cc},8 d'eau de baryte ;

Dans une 2^e expérience par 61^{cc},7 d'eau de baryte.

Après le même temps, dans les mêmes conditions de surface et d'épaisseur de couches, mais en interposant entre les deux liquides une membrane de papier parchemin, 10 centimètres cubes de la solution d'acide succinique sont neutralisés :

Dans une 1^{re} expérience par 68^{cc},3 d'eau de baryte ;

Dans une 2^e expérience par 68^{cc},2 d'eau de baryte.

L'emploi de la membrane se trouvera justifié, quand on voudra

soumettre à l'action d'un dissolvant, un liquide renfermant des particules solides en suspension.

Applications. — Le phénomène de partage des corps dans les conditions que nous venons d'indiquer peut être appliqué à la recherche de différentes substances en présence de matières organiques. Nos expériences ont porté sur la recherche de la strychnine, de la morphine, de la quinine, de la saccharine et de l'acide salicylique dans les milieux les plus divers : bière, vin, café, lait, urine, etc. Le liquide est rendu alcalin ou acide suivant les propriétés du corps à rechercher, et soumis à l'action d'un dissolvant approprié.

I. — Recherche de la strychnine dans la bière, le lait, le café.

A 200 centimètres cubes de ces différents liquides, on a ajouté 5 centimètres cubes d'eau renfermant 1 milligramme de sulfate de strychnine. Les liquides sont ensuite rendus nettement alcalins par la soude. Dans un cristalliseur à fond plat, de 180 millimètres de diamètre, on introduit 200 centimètres cubes de chloroforme et on y superpose le liquide renfermant la strychnine. On a ainsi deux couches de liquide d'environ 7 millimètres d'épaisseur. Après un contact de vingt-quatre heures, le chloroforme est séparé, filtré et distillé. Quand il ne reste plus que quelques centimètres cubes de liquide à distiller, on achève l'évaporation dans une petite capsule de verre. Le résidu est repris par quelques gouttes d'eau acidulée d'acide sulfurique. Il est bon, pour assurer l'action dissolvante de la liqueur acide, de ne pas pousser trop loin la dessiccation du résidu. Dans certains cas, le liquide ainsi obtenu nous a donné directement la réaction de la strychnine, mais, en général, il est nécessaire de le purifier d'après la manière ordinaire.

Au lieu du chloroforme on peut employer le benzène. Dans la recherche de la strychnine dans la bière, ce dissolvant nous a donné de meilleurs résultats que le chloroforme.

II. — Recherche de la strychnine dans la viande.

200 grammes de viande finement découpée ont été mélangés à 200 centimètres cubes d'eau renfermant 2 milligrammes de sulfate de strychnine. Le mélange rendu alcalin, a été placé dans un dialyseur en se servant du chloroforme comme liquide extérieur. Après quarante huit heures de contact on a distillé le chloroforme. Le résidu de la distillation donne les réactions de la strychnine avec une netteté parfaite.

III. — *Recherche de la strychnine dans un cas d'empoisonnement.*

A un chien du poids de 12 kilogrammes environ, on a administré dans l'intervalle de 2 heures, 15 milligrammes de sulfate de strychnine dans du lait. Trois heures après la mort on a fait l'autopsie.

Le cœur, le foie, le poumon, ont été divisés, réunis au sang recueilli, et épuisés par de l'eau avec addition d'acide sulfurique étendu. Le liquide obtenu a été traité comme dans le cas de la recherche de la strychnine dans la viande. — Résultat nul.

Le contenu de l'estomac soumis au même traitement, a donné des résultats remarquables par la netteté des réactions.

L'urine recueillie a été soumise à l'action du chloroforme par superposition. — Résultat négatif.

IV. — *Recherche de la morphine dans la bière et l'urine.*

Le liquide rendu alcalin par l'ammoniaque a été traité par le chloroforme par superposition. On a opéré sur 200 centimètres cubes de liquide renfermant 10 milligrammes de chlorhydrate de morphine. Le résidu de l'évaporation du chloroforme accuse nettement, après purification, la présence de la morphine.

L'emploi de l'alcool amylique donne de meilleurs résultats. Pour éviter la distillation de l'alcool amylique, on l'agite avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique qui enlève l'alcaloïde. La liqueur acide séparée de l'alcool amylique, est alcalinisée et épuisée par agitation par le chloroforme, celui-ci abandonne la morphine par évaporation.

V. — *Recherche de la quinine dans la bière.*

On a laissé en contact avec le chloroforme pendant vingt heures, le liquide rendu alcalin. Le résidu de la distillation du chloroforme, repris par quelques centimètres cubes d'eau additionnée d'acide sulfurique, donne la fluorescence caractéristique du sulfate de quinine. Quelques milligrammes de sulfate de quinine dans un liquide peuvent être décelés ainsi avec la plus grande facilité.

VI. — *Recherche de la saccharine dans la bière.*

500 centimètres cubes de bière de différente nature ont été additionnés de 5 milligrammes de saccharine. On rend la bière fortement acide par l'acide sulfurique et on lui superpose de l'éther ordinaire. Il est nécessaire d'employer des vases de dimensions telles, que les couches de liquide ne dépassent pas en épaisseur

5 à 10 millimètres. On laisse en contact pendant 24 heures, puis on distille l'éther. Le résidu obtenu a été caractérisé par sa saveur sucrée et sa transformation en acide salicylique. Il arrive fréquemment que la présence des matières amères et résineuses masque la saveur sucrée. Pour détruire ces matières, nous nous sommes bien trouvés de traiter le résidu sec par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On laisse en contact à froid pendant cinq minutes. Après refroidissement, on étend d'eau, on filtre, et on épuise le liquide filtré par de l'éther. L'évaporation de ce dernier laisse un résidu dont la saveur sucrée après neutralisation est manifeste.

VII. — Recherche de l'acide salicylique dans le vin et la bière.

Cette recherche se fait comme celle de la saccharine, et l'acide salicylique accompagne cette dernière dans le cas d'une bière à la fois saccharinée et salicylée.

Au lieu d'éther on peut rechercher l'acide salicylique au moyen du benzène. Le résidu de la distillation est repris par quelques centimètres cubes d'eau. Le liquide filtré est épuisé de nouveau par agitation au moyen du benzène. On filtre la benzine séparée du liquide aqueux, on ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'eau contenant quelques gouttes de perchlorure de fer, et par agitation la couche aqueuse se colore nettement en violet.

Conclusions. — Cette méthode de recherche de petites quantités de substances en présence de matières organiques est susceptible d'être étendue à beaucoup d'autres corps. Elle offre plusieurs avantages : elle est d'une exécution facile, elle permet de mener de front plusieurs opérations à la fois, elle évite cette espèce d'émulsion si gênante, quand on opère par agitation et le peu de matières étrangères entraînées en dissolution, rend facile la purification du résidu de l'évaporation.

N° 89. — Dosage volumétrique de l'acide pyrophosphorique et des pyrophosphates alcalins; par M. G. FAVREL.

Dans une série de notes insérées aux *Comptes rendus* de l'Académie des sciences (1), M. Joly a montré que l'acide phosphorique se comporte comme acide monobasique en présence de l'hélianthine et de la cochenille, comme bibasique en présence de la phtaléine, et comme tribasique en présence du bleu soluble (marque

(1) *Comptes rendus*, 1885, t. 94, p. 269, t. 100, p. 55.

C4B de Poirrier). Déjà, différents auteurs, Stolba (1) en particulier avaient montré que les phosphates et arsénates alcalins bimétalliques exigeaient un équivalent d'acide pour le virage, tandis que les phosphates et arsénates alcalins trimétalliques exigeaient deux équivalents d'acide. Cette dernière remarque, qui s'applique au phosphate ammoniaco-magnésien, avait même permis à ces auteurs de doser volumétriquement les phosphates et arsénates. L'ensemble de ces résultats ayant été établi pour les acides phosphorique et arsénique, il m'a paru intéressant d'étudier à ce point de vue l'acide pyrophosphorique. J'ai d'abord préparé une solution normale décime d'acide pyrophosphorique, à la température ordinaire, par précipitation de 1 dixième d'équivalent de pyrophosphate de soude par de l'azotate de plomb. Le précipité a été lavé, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré : après filtration, l'acide sulfhydrique en excès a été chassé de la liqueur par un courant prolongé d'hydrogène purifié, et la liqueur a été amenée au volume de 1,000 centimètres cubes avec de l'eau distillée. 10 centimètres cubes de cette solution additionnés de quelques gouttes de teinture de cochenille ont exigé dans tous les essais pareil volume de soude NaOH normale au 1/10 : l'acide phosphorique se comporte donc vis-à-vis de la cochenille comme un acide monobasique. Dans les mêmes conditions, si l'on prend comme indicateur le bleu soluble, on constate qu'il faut verser 20 centimètres cubes de soude pour obtenir le virage au rouge ; l'acide se comporte dans ce cas comme bibasique.

Avec la chaux et la strontiane, en présence de la phtaléine et du phénol, il faut employer deux équivalents de ces bases alcalino-terreuses pour un équivalent d'acide pyrophosphorique. Avec ces mêmes indicateurs, il ne faut plus que 1 équivalent et demi de baryte pour obtenir le virage. Ces résultats, au sujet de la baryte, n'ont rien de surprenant si l'on se reporte au travail de G. de Knorre et Oppelt (2), qui n'ont jamais obtenu de pyrophosphates de formule $\text{PhG}^3 \cdot \text{MO} \cdot \text{HO}$ (M désignant le calcium, le strontium et le baryum) en traitant le pyrophosphate acide de soude par les chlorures de ces métaux. En particulier, pour le pyrophosphate de baryte, ils sont arrivés à la formule $(\text{PhO}^3)2\text{BaOHO}$, résultat à rapprocher de celui donné par l'analyse volumétrique.

J'ai donc utilisé l'action particulière de l'acide pyrophosphorique et des pyrophosphates sur la cochenille et le bleu soluble

(1) *Traité d'analyse* de Sutton, 1867.

(2) *D. ch. G.*, t. 24, p. 739; *Bull. Soc. chim.*, t. 50, p. 274.

pour le dosage des pyrophosphates alcalins. Il suffit d'additionner la solution du pyrophosphate de teinture de cochenille et de verser dans le mélange de l'acide normal au 1/10 jusqu'à virage au jaune; chaque centimètre cube équivaut dans ces conditions à 1 dix-millième de $\text{PhO}^4\text{2HO}$ (soit 0^{sr},0089). Pour que le dosage à la cochenille soit exact, il est nécessaire qu'il n'y ait pas d'alcali libre en présence du pyrophosphate alcalin. Si l'on avait affaire à un pareil mélange, on doserait d'abord l'alcali libre en prenant comme indicateur le bleu; on ferait ensuite un deuxième dosage en présence de la cochenille; la différence entre les nombres de centimètres cubes employés dans la deuxième et la première opération, multipliée par 0,0089, indiquerait l'acide pyrophosphorique.

S'il y avait un alcali carbonaté en présence du pyrophosphate, on doserait d'abord l'alcali total avec la cochenille; dans un volume semblable de liqueur, on ajouterait le même nombre de centimètres cubes d'acide normal au 1/10 que celui employé dans la précédente opération, puis de la soude normale au 1/10 jusqu'à virage en présence du bleu soluble; le nombre de centimètres cubes employés multiplié par 0,0089 indiquerait encore la proportion d'acide pyrophosphorique.

Les résultats que j'ai obtenus dans de nombreux essais m'autorisent à conclure :

1° Que l'acide pyrophosphorique se comporte comme monobasique vis-à-vis de la cochenille, et comme bibasique vis-à-vis du bleu soluble à la condition d'opérer à la température ordinaire;

2° Que l'on peut doser acidimétriquement de la façon que j'ai indiquée l'acide pyrophosphorique et les pyrophosphates alcalins.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux.)

N° 90. — Dosage volumétrique des alcalis dans les arsénites alcalins; par M. G. FAVREL.

Pour arriver à établir un procédé de dosage, j'ai dû étudier l'action des alcalis sur l'acide arsénieux en présence de quelques indicateurs. Je me suis servi d'une solution plus concentrée que celle fournie par l'action dissolvante de l'eau distillée sur l'acide arsénieux. J'ai d'abord préparé une dissolution de 1 dixième d'équivalent d'acide arsénieux (soit 9^{sr},9) dans 2 dixièmes d'équivalent de soude (soit 8^{sr},2) de façon à obtenir avec de l'eau distillée un litre de liqueur. Si à 10 centimètres cubes de cette solution d'arsénite disodique normal au 1/10, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide normal au 1/10, tout l'alcali est saturé : la liqueur

reste limpide, l'acide arsénieux ne se déposant qu'au bout d'un temps très long. Les 10 centimètres cubes d'acide arsénieux ainsi mis en liberté, additionnés de quelques gouttes de teinture de cochenille, ont toujours exigé pour le virage, une ou deux gouttes au plus de soude normale au 1/10 : l'acide arsénieux semble donc indifférent vis-à-vis de cet indicateur. En présence de la phthaléine, il faut, dans les mêmes conditions, verser de 2 à 3 centimètres cubes de soude normale au 1/10 pour effectuer le virage ; avec le bleu soluble (C4B Poirrier), on devra en employer de 12 à 13 centimètres cubes. Il résulte de là, que si dans une dissolution d'arsénite alcalin, on ajoute de l'acide normal au 1/10 et quelques gouttes de teinture de cochenille, l'alcalinité persistera, tant qu'on n'aura pas versé une quantité d'acide équivalente à celle de la base qui se trouve combinée à l'acide arsénieux.

On pourra donc facilement doser l'alcali dans les arsénites à la condition de prendre exclusivement la cochenille comme indicateur. Il n'en serait plus de même, si on se servait de phthaléine ou de bleu soluble. J'ai appliqué la méthode au dosage des alcalis dans les arsénites du commerce. Dans deux échantillons d'arsénites de potasse, en particulier, j'ai déterminé la quantité de potasse par la méthode pondérale (chlorure de platine) et par l'analyse volumétrique. Voici d'ailleurs les résultats obtenus :

	Échantillon n° 1.	Échantillon n° 2.
Méthode pondérale 0/0.....	14.45	24.3
Méthode volumétrique 0/0.....	11.70	21.6

Ces résultats sensiblement concordants démontrent l'exactitude de la méthode volumétrique. J'ajouterai, au sujet des arsénites alcalins du commerce, de composition très irrégulière, que j'ai toujours trouvé moins de l'équivalent d'alcali pour l'équivalent d'acide arsénieux, et que la base est partiellement carbonatée.

En résumé les recherches précédentes permettent de compléter le dosage des arsénites alcalins. On dosera, comme d'ordinaire l'acide arsénieux au moyen de l'iode normal au 1/10 (méthode de Mohr), et l'alcali qui lui est combiné au moyen d'un acide titré normal au 1/10 et de la cochenille comme indicateur. Cette méthode offre l'avantage d'être d'une exécution rapide, en même temps qu'elle est très exacte.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie et de pharmacie de la Faculté de médecine de Bordeaux.)

N° 91. — Sur les acides amidonaphtolsulfoniques; par MM. Frédéric REVERDIN et Ch. de LA HARPE.

Dans notre communication sur les acides amidonaphtol-sulfonés (1) et leurs produits d'oxydation, nous étions arrivés à la conclusion que les dérivés de l' α -naphtol, qui renferment le groupe amidogène en position ortho relativement à l'hydroxyle, sont seuls susceptibles de donner des matières colorantes violet noir du genre de celle qui fait l'objet de notre brevet (2). Ceux qui renferment l'amidogène en position para relativement à l'hydroxyle fournissent, en général, en plus ou moins grande quantité, des matières colorantes de nuance brune dont la plupart se fixent mal sur laine.

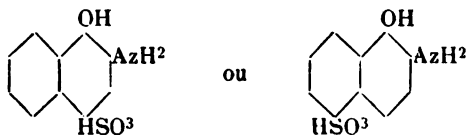
Quant aux dérivés du β -naphtol, parmi ceux que nous avons examinés et qui renferment tous le groupe hydroxyle en position ortho relativement à l'amidogène, la plupart nous ont donné de véritables matières colorantes tirant bien sur laine en bain acide pour donner une nuance rouge violet et sur coton mordancé aux sels métalliques pour donner des nuances gris à gris verdâtre.

L'acide naphtolamidosulfonique $C^{10}H^5.OH.AzH^2.HSO^3$ 2.1.5, ainsi que les dérivés disulfoniques $C^{10}H^4.OH.AzH^2(HSO^3)_2$ 2.1.3.6 et 2.1.6.8, sont cependant exception à cette règle.

Nous avons encore examiné depuis, sous ce rapport, quelques naphtolamidosulfonés et disulfonés, et voici quels ont été les résultats de nos expériences.

Dérivés de l' α -naphtol.

I. Acide naphtolamidosulfonique $C^{10}H^5OH.AzH^2.HSO^3$ 1.2.4 ou 1.2.5



— Nous avons préparé un acide naphtolamidosulfonique par sulfonation directe de l'amidonaphtol $C^{10}H^6OH.AzH^2$ 1.2, obtenu lui-même par réduction du nitrosonaphtol correspondant.

La méthode qui nous a paru la plus pratique pour obtenir rapidement à l'état de pureté le nitrosonaphtol consiste à faire réagir

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1892, t. 8, p. 291.

(2) Brevet français n° 216353 du 25 septembre 1891.

le nitrite de soude sur l'acide α -oxynaphtoïque. Dans cette réaction, le groupe carboxyle est éliminé, comme l'avaient déjà signalé Nietzki et Guiterman (1); le procédé généralement décrit consistant à nitroser directement le naphtol fournit toujours, comme on le sait, un mélange des nitrosonaphtols 1.2 et 1.4, en sorte que le rendement final en nitrosonaphtol 1.2 est très inférieur. Nous avons opéré comme suit : on dissout 10 grammes d'acide α -oxynaphtoïque dans une solution renfermant 4 grammes de soude caustique ; on étend avec de l'eau glacée à 2 litres environ, puis on ajoute une solution renfermant 5 grammes de nitrite de soude, soit un excès, et enfin la quantité voulue d'acide sulfurique pour que le mélange ait une réaction franchement acide ; on laisse en réaction vingt-quatre heures, on filtre et on presse. On extrait le produit à l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement, puis on le purifie par cristallisation de son sel de sodium en dissolvant 1 partie de nitrosonaphtol dans 1/2 partie de soude caustique en solution dans 20 parties d'eau. Le sel de sodium, bien cristallisé, est filtré à la trompe, puis transformé en nitrosonaphtol libre par l'acide chlorhydrique.

Pour réduire ce nitrosonaphtol, on le met en pâte avec 3 parties d'acide chlorhydrique, et on ajoute peu à peu dans ce mélange refroidi une solution de 5 parties de chlorure stanneux dans 3 parties d'acide chlorhydrique. Le produit devient blanc, on le filtre à la trompe, on le met en suspension avec de l'eau ; puis, après l'avoir traité par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

En introduisant peu à peu le produit ainsi obtenu, bien desséché, dans 5 parties d'acide sulfurique à 10 0/0 d'anhydride, le mélange se colore en violet, la température monte à 40° environ, et la sulfonation se fait immédiatement ; on coule dans l'eau au bout de cinq à dix minutes, on laisse déposer et on filtre à la trompe.

L'acide naphtolamidosulfonique (2) ainsi obtenu ressemble sous tous les rapports à l'acide naphtolamidosulfonique $\text{OH.AzH}_2.\text{HSO}_3$ 1.2.4 déjà décrit ; il est peu soluble dans l'eau chaude qu'il colore en rouge ; il est soluble dans le carbonate de soude en vert, et la solution vire au rouge sous l'influence des acides ; le perchlorure de fer donne dans sa solution une coloration brune ; on peut le diazoter partiellement en introduisant du nitrite

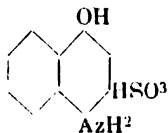
(1) *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 1274.

(2) KERN et SANDOZ, Demande de brevet allemand K 9725 du 19 mai 1902.

de soude dans le produit maintenu en suspension dans l'alcool et en présence d'un acide; enfin oxydé à l'air en solution dans le carbonate de soude par la méthode décrite, il fournit une matière colorante violet noir qui se comporte en tous points comme celle qui dérive de l'acide 1.2.4.

Il se pourrait cependant que l'acide naphtolamidodisulfonique en question fût un dérivé $\text{OH.AzH}^2.\text{HSO}^3$ 1.2.5, car, d'une part, cet acide présente les mêmes caractères et se comporte à l'oxydation de la même manière que l'acide 1.2.4, et, d'autre part, par analogie, on sait que lorsqu'on introduit un groupe sulfo dans la β -naphthylamine, ce groupe entre dans le noyau ne renfermant pas le groupe AzH^2 .

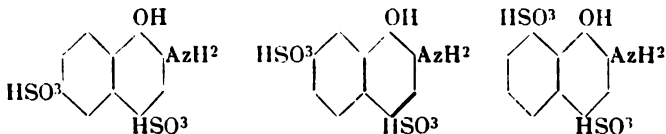
II. *Acide naphtolamidodisulfonique* $\text{C}^{10}\text{H}^5.\text{OH.AzH}^2.\text{HSO}^3$ 1.4.3.



— Ce produit, que nous avons préparé soit en réduisant le dérivé nitrosé précipitable au sel marin de l'acide α -naphtholsulfoné $\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{OH.HSO}^3$ 1.3 de Kalle (1), soit en réduisant la matière colorante obtenue en copulant cet acide avec le chlorure de diazobenzène, ne donne qu'une fort petite quantité d'une matière colorante sans valeur. Sa solution dans le carbonate de soude, chauffée au bain-marie en vase ouvert, se colore d'abord en jaune, puis en vert brun.

Nous avons aussi examiné, au point de vue de l'oxydation de leurs solutions dans le carbonate de soude, quelques *dérivés disulfonés*, soit les acides *naphtolamidodisulfoniques*

$\text{C}^{10}.\text{H}^4.\text{OH.AzH}^2(\text{HSO}^3)^2$ 1.2.4.6. 1.2.4.7. et 1.2.4.8.



L'acide 1.2.4.6 a été préparé par la méthode ordinaire en partant de l'acide α -naphthylamine-disulfonique $\text{C}^{10}.\text{H}^5.\text{NH}^2(\text{HSO}^3)^2$ 1.4.6 (acide II de Dahl). Le dérivé diazoïque de cet acide a été transformé en acide naphtoldisulfonique, lequel a été copulé avec le chlorure de diazobenzène; la matière colorante réduite fournit l'acide naphtol-

(1) KALLE et Co, Brevet allemand n° 64979 du 21 mars 1892.

amidodisulfonique, qui est fort soluble et ne se dépose que difficilement dans le liquide de réduction. L'addition d'une petite quantité de sel marin permet cependant de l'isoler sous forme de belles aiguilles blanches à l'état sans doute de sel acide de sodium.

Cet acide disulfonique fournit, par oxydation de sa solution dans le carbonate de soude, une matière colorante qui se fixe sur laine pour donner une nuance violet noir.

L'acide 1.2.4.7, préparé de la même manière en partant de l'acide α -naphtylamine-disulfonique $C^{10}.H^5.AzH^2.(HSO^3)^2$ 1.4.7 (acide III de Dahl) est moins soluble que le précédent; il se sépare facilement dans le liquide de réduction sous la forme d'aiguilles blanches solubles dans le carbonate de soude avec une coloration jaune passant ensuite au vert; lorsqu'on chauffe cette solution au bain-marie, il ne se forme qu'une petite quantité de matière colorante se fixant mal sur laine en rouge sale.

Ce même acide a été aussi préparé par réduction du dérivé nitrosé précipitable au sel marin du disulfonaphtol correspondant. Nous l'avons encore obtenu avec les mêmes propriétés en réduisant la matière colorante obtenue par copulation du chlorure de diazobenzène avec l'acide disulfo- α -oxynaphtoïque de Seidler.

L'acide disulfo- α -oxynaphtoïque fournissant par l'action de l'acide nitrique (1) le jaune de naphtol S (dinitronaphtol-sulfoné), dont la constitution est $OH.(AzO^2)^2HSO^3$ 1.2.4.7 (2), doit posséder lui-même la constitution $OH.COOH.(HSO^3)^2$ 1.2.4.7. Lorsqu'on le copule avec le chlorure de diazobenzène, le groupe carbonique est éliminé et l'on obtient donc par réduction de la matière colorante le même acide naphtolamidodisulfonique dont il vient d'être question.

L'acide 1.2.4.8 a été obtenu par réduction de la matière colorante de l' α -naphtoldisulfoné (acide S) $OH.HSO^3.HSO^3$ 1.4.8, préparé lui-même par sulfonation de la naphtosulfone 1.8. Cet acide se dépose facilement dans le liquide de réduction et cristallise bien de sa solution concentrée en présence d'acide chlorhydrique. Il se dissout dans le carbonate de soude avec une coloration brune, et cette solution laisse déposer, après avoir été chauffée au bain-marie, une petite quantité de matière colorante se fixant sur laine en noir verdâtre, tandis que les eaux restent colorées en rouge brun.

Il résulte de ces essais que la position du second groupe sulfo dans les acides naphtolamidodisulfoniques dont nous venons de

(1) Dr SEIDLER, Demande de brevet allemand S 4314 du 29 mai 1889.

(2) ARMSTRONG et WYNNE, *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 709 R.

parler a une influence sur la formation des matières colorantes qui en dérivent par oxydation et sur leur nuance ; elles n'ont, du reste, pas d'importance au point de vue pratique ; mais la réaction peut avoir son utilité lorsqu'il s'agira d'identifier un des dérivés en question. En étudiant ces acides naphtolamidodisulfoniques, nous avons eu l'occasion d'observer qu'ils étaient tous diazotables par la méthode habituelle, c'est-à-dire en solution aqueuse, tandis que, dans les mêmes conditions, l'acide naphtolamidodisulfonique 1.2.4 se décompose en grande partie. La présence d'un second groupe sulfo donne donc de la stabilité au dérivé diazoïque.

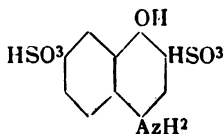
Nous ajouterons à ce propos qu'en cherchant à diazoter l'acide naphtolamidodisulfonique 1.2.4 en solution aqueuse, nous avons obtenu, en copulant ensuite le produit de la réaction avec la résorcine, une quantité de matière colorante correspondant à peu près à la moitié de l'acide en question ; cet acide se comporterait donc à la diazotation d'une manière analogue à celle que Seidel (1) a observée avec l'acide naphtolamidodisulfonique 1.4.2.

Les matières colorantes qu'on obtient en copulant le dérivé diazoïque des acides naphtolamidodisulfoniques avec la résorcine, le β -naphtol, l'acide β -oxynaphtoïque fusible à 216° se fixent bien sur laine ordinaire et sur laine chromée. Nous avons plus spécialement étudié celle qui dérive de l'acide β -oxynaphtoïque, dont la puissance tinctoriale et la nuance nous intéressaient.

Sous ce dernier rapport, les dérivés des acides 1.2.4.6 et 1.2.4.7 donnent des résultats semblables ; ils fournissent sur laine ordinaire un violet bleu et sur laine chromée une nuance plus bleue, tandis que le dérivé de l'acide 1.2.4.8 fournit des nuances plus verdâtres.

Sous le rapport de la solubilité, ces matières colorantes présentent des différences notables ; le dérivé 1.2.4.6 est très soluble ; le dérivé 1.2.4.7 l'est moins, et le dérivé 1.2.4.8 est assez peu soluble pour se déposer d'une solution à 1/0.

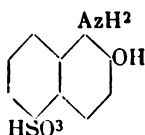
Nous avons examiné, au point de vue de la diazotation, l'acide naphtolamidodisulfonique $C^{10}.H^4.OH.AzH^2.HSO^3.HSO^3$ 1.4.2.7



(1) P. SEIDEL, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 423.

dérivé de l'acide α -naphtylamine-disulfonique 1.2.7 de Kalle, et dont il a été déjà question dans notre précédente communication ; la diazotation s'accomplit par la méthode ordinaire en solution aqueuse d'une manière incomplète ; il se dégage beaucoup d'azote, mais cependant, en copulant le produit de la réaction avec l'acide β -oxynaphtoïque fusible à 216°, ou obtient une matière colorante identique, quant à ses propriétés tinctoriales et autres, à celle qui dérive de l'acide 1.2.4.7. Cette observation permet de supposer que l'acide α -naphtylamine-disulfonique de Kalle renferme une petite quantité de l'isomère 1.4.7, et cela n'aurait rien de surprenant, étant donnés le mode de préparation de cet acide au moyen de l'acide α -naphtylaminetrisulfonique, dans lequel le groupe HSO^3 en position 2 pourrait être éliminé, et le mode de préparation de l'acide α -naphtylaminetrisulfonique lui-même, dans lequel il pourrait aussi se former une petite quantité d'acide 1.4.7.

Parmi les dérivés du β -naphthol, nous n'avons examiné de nouveau, depuis notre dernière publication, que l'acide *naphtholamido-sulfonique* $\text{OH.AzH}^2.\text{HSO}^3$ 2.1.5



car ce dérivé différerait totalement des composés de constitution voisine sous le rapport de son produit d'oxydation ; nous avons tenu à le préparer de nouveau en partant d'un acide β -naphtylamine-sulfonique $\text{AzH}^2.\text{HSO}^3$ 2.5, provenant de la maison Dahl et C^{ie} et que nous avons reçu par l'entremise obligeante du Dr Gaess. Ce dérivé nous a donné exactement le même résultat que celui qui avait été préparé primitivement avec l'acide γ -naphtylamine-sulfonique provenant de la « Badische Anilin und Sodafabrik », et l'exception constatée pour cet acide β naphtholamidossulfonique est confirmée.

En terminant, nous tenons à remercier le Dr Fulda pour l'obligeance avec laquelle il nous a aidé dans ces recherches.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 92. — Fusion des minerais de fer titaniques au haut-fourneau :
par M. KNERTZER.

Les gisements de fer titaniques sont nombreux à la surface du globe. On en connaît en Europe (Scandinavie, Italie), d'autres très considérables ont été rencontrés au Canada et dans les États-Unis d'Amérique. Ces derniers surtout sont importants par leur vaste étendue et les conditions de leur dépôt, qui dans la plupart des cas, permettraient une exploitation facile et peu coûteuse.

Nous citerons ceux de la Caroline du Nord, reconnus sur plus de 4 kilomètres de longueur, ceux du Minnesota qui sont considérables, ceux du New-Jersey, enfin ceux du district d'Adirondack (État de New-York), dont l'étendue et la continuité ont été qualifiées de merveilleuses. Une des couches de l'Adirondack, dont le minerai tient de 50 à 64 0/0 de fer avec des traces seulement de phosphore, forme une sorte de muraille naturelle, épaisse de plus 100 mètres et qu'on peut suivre sur plusieurs kilomètres.

Dans tous ces minerais, le fer est à l'état d'oxyde magnétique Fe_3O_4 associé avec de l'acide titanique et des gangues siliceuses et alumineuses.

Voici du reste quelques exemples de leur richesse en TiO_2 , Fe, Ph et S.

	Caroline du Nord.		New-Jersey.		
TiO_2	8,80	9,11	7,70	9,80	5,90
Fe.....	52,85	52,45	54,46	62,13	52,00
Ph.....	0,013	0,022	0,04	0,14	traces
S.....	"	"	0,31	"	"
	Minnesota.		District d'Adirondack.		
TiO_2	12,09	2,23	10,81	20,49	25,79
Fe.....	58,48	52,46	63,28	54,80	50,15
Ph.....	0,01	"	traces	"	"
S.....	"	"	"	"	"

De la connaissance de ces dépôts, devait forcément surgir la question de leur utilisation métallurgique, qui est subordonnée à un ensemble de conditions dont les principales sont :

- 1° Extension et exploitabilité des gites. Situation favorable;
- 2° Teneur suffisante en fer;

3^e Qualité du produit (fonte, fer, acier) extrait;

4^e Fusion économique et aisée.

Le premier point est hors de doute. Le deuxième est plus incertain; sans être en raison inverse du fer, l'acide titanique diminue la proportion de matière utile, néanmoins les analyses et les observations se rapportant à l'Adirondack et au Minnesota, permettent de croire à l'existence de minerai de teneur satisfaisante.

Enfin les troisième et quatrième points sont le sujet d'un mémoire de M. Rossi, adressé à l'Institut américain des ingénieurs des mines, en février 1893, et dans lequel il rend compte des recherches qu'il a faites pour combattre la défaveur qui s'est attachée à ces minerais. Nous y puisons la majeure partie des renseignements donnés ici.

Et d'abord, pour la qualité des produits du minerai titanique. Depuis longtemps on a tiré parti de ces minerais : en Norvège où l'on fondait des magnétites avec 7 à 15 0/0 de TiO_2 et 40 0/0 seulement de fer (Kragersæ); en Angleterre, à Norton, où, en 1873, on traitait des minerais norvégiens avec 38 à 40 0/0 de TiO_2 et 35 0/0 de fer; au Canada où l'on a fabriqué au haut fourneau 500 tonnes de fonte blanche. Même aux États-Unis, dès 1840 on a fait de la fonte avec les minerais d'Adirondack, qu'on ne savait pas alors être titanifères, et la fabrication continua jusqu'en 1856, avec deux hauts fourneaux donnant ensemble 17 tonnes de fonte par jour.

Partout on qualifia de très bons les produits obtenus; on en fit en Norvège des fers et des aciers très estimés; on s'est servi de la fonte de Norton pour faire des plaques de blindage à Sheffield. Relativement à la fonderie d'Adirondack, le professeur Emmons, géologue du gouvernement pour l'État de New-York, écrivait :

« Le fer provenant de ces minerais s'est montré de toute première qualité et a fourni d'excellent acier. Si l'on considère que ce fer n'a pas été fabriqué par les meilleures méthodes, il semble certain que le minerai doit renfermer quelque chose de tout à fait extraordinaire. »

On fit de l'acier avec ce fer, et les rapports des ateliers de la marine des États-Unis, de 1848 à 1852, mentionnent que cet acier convenait surtout à faire des outils de tour pour travailler la fonte dure.

En 1851, ces fers et aciers remportèrent même une médaille à l'Exposition de Londres.

On voit donc que non seulement il n'y a pas de critique à

adresser aux métaux provenant de ces minerais titaniques, mais que partout, au contraire, on s'est félicité de leurs qualités, aussi toutes les objections formulées relativement à leur emploi ont-elles trait à la difficulté de leur fusion.

Les fondeurs américains, se basant sur les travaux faits à l'étranger et sur leur propre expérience, résument ainsi les inconvénients dus à l'acide titanique :

1° Caractère réfractaire, exigeant une température élevée, et par suite, une grande consommation de combustible;

2° Formation de dépôts adhérents et infusibles, de nitrocyanure de titane, sur les parois ou le fond du creuset, et sur l'ouvrage;

3° Manque de fluidité des laitiers, souvent assez pâteux pour ne pas couler.

M. Rossi pense que le fort poids de combustible, constaté partout (Ex. : Norvège, 1,800 kilogs de charbon de bois; Angleterre, Norton, plus de 2,000 kilogs de coke pour 1 tonne de fonte), est imputable à la faible teneur en fer des minerais fondus (40 0/0 en Norvège, 35 0/0 à Norton) bien plus qu'à la présence de l'acide titanique. De plus en brûlant beaucoup de carbone, la température s'élève fortement dans le four et favorise la réduction de SiO_2 et TiO_2 à l'état de silicium et de titane. Le silicium passe dans la fonte, mais il n'en est pas de même du titane, dont on ne retrouve dans le métal qu'une très faible proportion.

Or, à haute température, le titane a une grande affinité pour l'azote, de plus, en présence du carbone, l'azoture de titane forme de l'azotocyanure de titane Ti^3CAz^4 de couleur rouge-cuivre et très infusible.

Il est facile de comprendre que la fusion d'un minerai riche en TiO_2 , si elle est faite à haute température, ou la fabrication de fonte grise avec un minerai pauvre en TiO_2 , amènera la formation de ce corps infusible et rendra le travail pénible et coûteux.

D'autre part, si la silice présente sature les bases, l'acide titanique qui n'a pas été réduit reste à l'état inerte, et est entraîné mécaniquement par le laitier qu'il épaissit au point d'en rendre quelquefois la sortie difficile.

La justesse de cet aperçu est prouvée par la formation de ce nitrocyanure dans plusieurs usines des États-Unis, où l'on a tenté il y a peu d'années d'utiliser ces minerais. Même lorsqu'on y a fondu des magnétites riches en fer, ne contenant pas plus de 1 à 2 0/0 de TiO_2 , on a constaté la présence de dépôts infusibles augmentant progressivement et arrivant même, dans un cas, à donner un loup de nitrocyanure pesant plusieurs tonnes. L'idée

a même surgi de s'en servir comme d'un palliatif dans certaines occasions, pour empêcher les parois de se ronger.

Ces inconvénients graves ne pourraient-ils être évités, d'une part, en abaissant la température, c'est-à-dire en fondant à une température à laquelle TiO_2 ne se réduirait plus, et, d'autre part, en composant des laitiers tels que l'acide titanique n'y soit plus à l'état inerte, mais engagé dans des combinaisons. Si l'on satisfaisait son affinité pour les bases, il serait moins sujet à se réduire, et l'on supprimerait peut-être du même coup la viscosité des laitiers.

Il y aurait évidemment avantage, si ce raisonnement est fondé, à traiter, seuls, des minerais riches en TiO_2 , plutôt que de les mélanger avec d'autres minerais pour abaisser la teneur en titane.

Toutes les objections s'évanouiraient : car si le laitier est fluide à une température relativement basse, pourquoi faudrait-il un excès de charbon pour des minerais assez riches en fer, l'oxyde de fer qui y est contenu exige-t-il plus de chaleur pour se réduire que celui des minerais ordinaires ? Les minerais d'Adirondack se fissurent et s'écrasent facilement au rouge sombre, ce qui permet d'espérer une réduction facile. On en a eu la preuve dans l'essai au petit four à cuve, rapporté plus loin.

Le problème se réduit donc à ceci : « Fabriquer des laitiers, à température modérée, dans lesquels TiO_2 soit l'élément acide principal saturé par les bases ».

M. Forbes, qui à Norton avait dirigé la fusion des minerais titanifères de Norvège, a envisagé la question à un point de vue analogue, et il dit, dès 1868 : « SiO_2 et TiO_2 se réduisent à peu près à la même température, le secret de travailler ces minerais avec succès et d'une manière continue consista à maintenir la température assez basse pour réduire le fer et laisser TiO_2 ». En conséquence, il s'arrangeait pour obtenir un laitier reproduisant certains composés naturels du titane, tels que le sphène (silico-titanate de chaux), qu'on savait être fusibles à la température ordinaire du haut-fourneau.

Son laitier, dont la composition ordinaire suit, était assez fusible. SiO_2 et TiO_2 y saturaient concurremment les bases et on n'eut pas de dépôt de nitrocyaneure.

	Laitier.	Sphène.
SiO_2	27,83	31,78
TiO_2	36,18	40,00
CaO	24,36	21,59
Al_2O_3	9,18	2,00
MgO	0,60	1,00
FeO	1,86	1,00

Toutefois, la consommation de coke était très forte. Cela tient à ce que, outre la faible teneur en fer, on ajoutait énormément de fondants siliceux et calcaire (800 kilogrammes par tonne), car on pensait que la silice était un élément indispensable pour assurer la fluidité du laitier.

Mais M. Rossi va plus loin ; il désire faire des laitiers où TiO_2 surpasse de beaucoup SiO_2 , c'est-à-dire des titanates fusibles et fluides, dans lesquels la silice n'existe qu'à l'état accessoire, ce qui réduit le poids de fondants à ajouter et partant donne moins de laitier à fondre, d'où diminution de combustible nécessaire. Comme base, il prend des expériences faites en Allemagne relatives à l'influence respective de la silice et de l'acide titanique sur la fusibilité des argiles, telles que le kaolin, et qui prouvent que l'addition de TiO_2 , non seulement n'amène pas l'infusibilité de la masse, mais qu'elle la rend au contraire plus fusible que par l'addition d'une quantité équivalente de silice.

Il s'appuie aussi sur des travaux de M. Lucien Lévy, qui a démontré, en préparant des titanates de zinc, que TiO_2 forme des titanates bien définis et isomorphes avec les silicates correspondants. Poussant plus loin le parallélisme entre les silicates et les titanates, il suppose que les titanates multiples sont plus fusibles que les titanates simples ou doubles et en déduit que, dans ce cas, il ne sera plus nécessaire comme on le faisait à Norton, d'ajouter des fondants siliceux pour constituer des composés fusibles à la température ordinaire du haut-fourneau. Il suffira d'ajouter des bases, de la dolomie par exemple, qui fournit de la chaux et de la magnésie. On aura toujours un peu de silice provenant des minerais, des fondants et du coke, mais TiO_2 sera l'acide principal.

Marche des expériences destinées à vérifier les déductions citées. — 1° Au laboratoire. On a opéré à une température relativement modérée, afin que les composés fusibles et fluides formés pussent être reproduits plus aisément encore au haut fourneau. En outre, il y avait à vérifier si un laitier satisfaisant à ces premières conditions permettait la liquation de la fonte. Cette dernière constatation ne pouvait se faire qu'à l'aide d'un four à vent construit spécialement, car au creuset on n'opérait que sur un poids de matière trop faible pour s'en rendre un compte exact. La précaution était fondée, car la densité d'un laitier à 40 0/0 de TiO_2 est de 3,42, et celle d'un laitier à 25 0/0 de TiO_2 de 2,80.

Le matériel du laboratoire consistait en un petit four à creuset en briques, sans grille, simplement ouvert sur le devant pour admettre l'air et relié à une cheminée de 6 mètres de haut, à tirage

	1.	3.	9.	10.	13.	14.	16.
SiO ₂	24,73	15,84	11,66	10,30	9,03	5,68	0,61
TiO ₂	33,69	38,38	37,46	37,30	34,15	37,69	44,05
CaO	10,28	25,41	20,56	21,90	30,00	20,50	25,34
Al ₂ O ₃	12,20	9,53	11,20	10,30	10,20	12,63	10,00
MgO	9,01	7,15	8,52	12,30	12,80	10,50	14,35
FeO	5,49	4,50	8,40	4,35	4,10	4,30	5,30
Rapport de SiO ₂ TiO ₂	$\frac{1}{1,35}$	$\frac{1}{2,43}$	$\frac{1}{3,25}$	$\frac{1}{3,37}$	$\frac{1}{3,80}$	$\frac{1}{6,81}$	TiO ₂ seul bibasique $\frac{2}{2,47}$
Type	neutre	sesquibasique	sesquibasique	sesquibasique	bibasique	bibasique	peu fusible pâteux
O acide	$\frac{2}{1,13}$	$\frac{2}{1,33}$	$\frac{2}{1,69}$	$\frac{2}{1,68}$	$\frac{2}{2,14}$	$\frac{2}{2,18}$	assez fusible assez fluide
O base	basible	très fusible	très fusible	très fusible	assez fusible	assez fusible	assez fluide
Fusibilité	fluide	très fluide	très fluide	très fluide	assez fluide	assez fluide	assez fluide
Fluidité	•	3,24	3,26	3,44	•	3,39	3,47
Poids spécifique	•	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	au-dessous du rouge-blanc	près du rouge-blanc
Température	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc	près du rouge-blanc

naturel. Avec du coke, on arrivait à une température un peu au-dessous du rouge blanc. Le laitier était déversé dans un pot en fer.

Pour préparer un titanate déterminé, on ne prenait pas de minerai, mais du rutile, analysé préalablement ainsi que les diverses matières employées.

On a cherché d'abord en combinant des poids différents de rutile, de SiO_2 , CaO , MgO et Al_2O_3 , jusqu'à quel point on pouvait abaisser la proportion de SiO_2 dans le laitier. Le tableau ci-dessus en donne les résultats principaux :

2° On a cherché l'influence de la magnésie, SiO_2 et TiO_2 restant pratiquement les mêmes et MgO étant supprimée, la fusibilité et la fluidité ont decru. Il en est de même lorsqu'on supprime l'alumine.

M. Rossi tire de ses expériences les conclusions suivantes :

1° Les laitiers neutres et sesquibasiques sont fusibles et fluides à des températures un peu inférieures au rouge blanc, la proportion de SiO_2 à TiO_2 y varie de $\frac{1}{1,3}$ à $\frac{1}{3,8}$. La fusibilité ne varie pas en raison directe de ce rapport.

Tous ces corps sont des titanates triples de Al_2O_3 , CaO et MgO .

2° Aussitôt qu'on arrive aux composés bibasiques, on a des corps notablement moins fusibles, indépendamment des proportions relatives de SiO_2 à TiO_2 (n° 13 et 14 du tableau).

3° Il eût été théoriquement intéressant de voir l'effet produit sur (16) en le rendant plus acide, mais il importe de remarquer qu'au haut fourneau, on sera toujours en présence de 10 à 12 0/0 de SiO_2 apportée par les matières à traiter.

4° Les titanates triples sont plus fusibles que les titanates doubles.

5° Eu égard au rapport de l'oxygène des acides à celui des bases, la marge de fusibilité des silicates est plus grande que celle des titanates.

Application des résultats de laboratoire à la fusion du minerai dans un four à cuve. — On admit que si sur une échelle réduite, avec du minerai et du calcaire dolomitique comme seul fondant, on arrivait à la fois à reproduire les laitiers étudiés au laboratoire et à recueillir la fonte, en imitant les procédés de chargement et de travail d'un haut fourneau, les chances de réussite seraient accrues encore avec un appareil de plus grande hauteur, utilisant mieux la chaleur et opérant une réduction plus complète du minerai.

Conséquemment, on édifia à Perth-Amboy, en juin 1892, un petit four à cuve, de dimensions intérieures :

Diamètre au gueulard.....	0 ^m ,40
— à la cuve.....	0,70
— au creuset.....	0,30
Hauteur totale.....	2 ^m ,75

On soufflait avec deux tuyères du vent chauffé à 200° C. et à la pression de 10 centimètres de mercure.

Les matières traitées avaient pour composition :

Minérai.		Cendres du coke.		Calcaire	
SiO ²	1,34- 2,46	SiO ²	2,88	SiO ²	9,00
TiO ²	18,70-20,03	Al ² O ³	2,33	CaO.....	29,00
Fe ³ O ⁴	71,03-70,73	Fe ² O ³	1,68	MgO.....	17,00
CaO.....	1,00- 1,50	CaO.....	0,24	Al ² O ³	3,00
MgO.....	0,50- 0,50	MgO.....			
Al ² O ³	5,00- 5,00		7,13		
Fe.....	51,44-51,22				

On fit la première charge à 5 heures du soir, elle consistait en :

Minérai.....	20	} avec quelques briques siliceuses.
Calcaire.....	20	
Coke.....	50	

Puis, chargeant toutes les 50 minutes, on augmenta graduellement la proportion de minérai. Les laitiers étaient très chauds et très fluides. A une heure du matin, on coula la première fonte, puis de nouveau, à 9 heures du matin, la charge fut portée alors à :

Minérai.....	50
Calcaire.....	20
Coke.....	50

On la conserva telle quelle pendant huit heures consécutives. Le laitier en provenant donna à l'analyse :

SiO ²	22,16
TiO ²	40,81
Al ² O ³	15,58
CaO.....	9,91
MgO.....	5,34
FeO.....	6,30

Comme il commençait à s'épaissir, on mit un peu plus de chaux.

A 5 heures, coulée de la fonte ; elle ne sortit pas bien du four, se prit et boucha le trou de coulée, de sorte qu'on ne put plus le dégager.

On arrêta de charger, ne laissant sortir du four que le laitier, qui en dernier lieu avait pour composition :

SiO ₂	14,67
TiO ₂	35,27
Al ₂ O ₃	15,84
CaO.....	24,83
MgO.....	9,50

Puis on démolit le four.

Le garnissage s'était bien conservé jusque au-dessus des tuyères où il avait été rongé. Le creuset était rempli d'une masse de fonte refroidie, qu'on pût détacher sans difficulté, en laissant le creuset intact, sans dépôt, aucunement brûlé, témoignant que la chaleur n'y avait pas été intense.

La fonte, refondue, était de très bonne qualité. Elle ne contenait que peu de graphite, 0,24 0/0.

Carbone combiné.....	2,90
Titane.....	0,07
Si.....	traces

On put aplatir, sans le casser, un fragment de cette fonte, chauffé au rouge sombre.

L'arrêt était donc dû uniquement au refroidissement du métal dans le creuset. Or ce creuset ne pouvait contenir plus de 75 kilogrammes de fonte, il fallait huit heures de temps pour le remplir, le volume de maçonnerie autour du creuset était hors de proportion avec ce poids minime de métal ; de plus, les joints des briques étaient très grands et n'avaient cessé d'émettre de la vapeur d'eau pendant le travail.

Dans ces conditions, il était naturel que la fonte ne pouvait conserver assez de chaleur pour jaillir hors du four.

Aucun fondeur ne craindrait de voir se renouveler cet accident dans un grand four duquel le laitier coulerait facilement.

L'expérience, dit M. Rossi, n'a pas été décisive, néanmoins, on a pu obtenir d'une façon continue, avec du minerai à 20 0/0 de TiO₂ et dans un four certes peu propre à une bonne réduction et à une distribution convenable de la chaleur, des laitiers et de la fonte, et ceci en n'usant pas d'autre fondant que du calcaire et de la dolomie.

Les consommations de matières : minerai 50, coke 50, calcaire 21, n'ont pas été excessives pour un minerai à 51 0/0 de fer.

En résumé, il subsiste des expériences de M. Rossi qu'on peut fondre les minerais titanifères avec un poids de fondant rationnel, de plus, la consommation de coke qu'il accuse (poids égal à celui du minerai), permettrait avec le minerai qu'il a en vue, de produire une tonne de bonne fonte, avec deux tonnes de coke.

Il est à croire que dans un four bien conditionné, on en brûlerait sensiblement moins, mais en restant cependant bien au delà encore des 900 kilogrammes de coke employés dans beaucoup de hauts fourneaux américains.

Quoi qu'il en soit, il est regrettable que l'essai n'ait pas pu être poussé plus avant, car il est peu probable que les résultats acquis fussent à engager dans l'état actuel des choses à exploiter les gisements titanifères des États-Unis, étant donnée l'abondance des gites de minerais riches de composition moins exceptionnelle.

N° 93. — Raffinage du bismuth brut; par M. KNERTZER.

Les minerais de bismuth sont en général très complexes; les uns le renferment à l'état natif ou oxydé; les autres sont des sulfures mélangés parfois de pyrite cuivreuse. On y trouve, en outre, du plomb, de l'or, de l'antimoine, de l'arsenic, du tellure. Ces impuretés passent en proportions très appréciables dans le métal provenant du traitement par voie humide, appliqué souvent aux minerais oxydés (dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation par le fer et réduction par le charbon de la poudre obtenue), ou résultant d'une fusion analogue à celle des minerais cuivreux et qui donne du bismuth fondu avec une matte cuivreuse.

L'affinage de ce bismuth se faisait en le refondant avec du salpêtre, qui n'enlevait ni le plomb, ni les métaux précieux et il fallait en dernier ressort recourir à une dissolution dans l'acide et une précipitation pour avoir un métal utilisable. Il est facile de se rendre compte de la lenteur et des difficultés inhérentes à ce travail, des volumes de dissolution auxquels on arrivait pour des poids un peu importants, de l'espace et des installations nécessaires.

Frappé de ces inconvénients, M. Matthey, qui fabrique presque tout le bismuth employé en Angleterre, a cherché des méthodes pour ainsi dire plus industrielles et en a rendu compte à la Société royale de Londres.

Il arrive à débarrasser exclusivement par voie sèche le bismuth

des métaux précieux, du plomb, du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine.

Quant à enlever le tellure, dont de très petites quantités sont préjudiciables à l'emploi pharmaceutique, il n'y est pas parvenu encore. Nous allons passer en revue les divers procédés de séparation préconisés.

Le bismuth, dans quelques-unes de ses réactions caractéristiques, ressemble au plomb ; il jouit comme lui de la propriété de s'oxyder très facilement et d'être absorbé par la cendre d'os ; on pourrait donc ainsi séparer les métaux précieux ; mais, outre que le bismuth est volatil et qu'on en perdrait beaucoup, il faudrait encore réduire l'oxyde formé. L'analogie avec le plomb peut-elle être poussée plus loin et avec une addition de zinc peut-on concentrer aussi les métaux précieux ? L'expérience pour l'or prouve que oui.

On ajoute au bismuth fondu 2 0/0 de zinc fondu, on amène au rouge sombre, on brasse et laisse refroidir ; puis on écume les croûtes formées sur le bain, en répétant ce travail. Ces écumes sont formées par tout l'or, par du bismuth, du zinc, de l'oxyde de zinc et certaines impuretés du métal. La méthode a donné d'excellents résultats ; voici le détail de son application :

4,300 kilogrammes de bismuth avec 1 0/0 d'impuretés et 1,658 grammes d'or, furent, après fusion, additionnés de zinc. On en retira immédiatement 4,080 kilogrammes de bismuth utilisable pour l'usage commercial et 299 kilogrammes (7,3 0/0) d'écumes qui contenaient tout l'or et le cuivre du métal traité.

Ces écumes furent reprises par l'acide nitrique de façon à oxyder tout le bismuth et à le transformer presque entièrement en azotate, en en laissant une petite quantité à l'état d'oxyde insoluble avec l'or. On dissout les azotates de bismuth et le cuivre et on effectue la séparation dans la liqueur à la manière ordinaire.

Le résidu insoluble, séché, fut fondu dans un creuset d'argile avec un peu de borax. L'oxyde de bismuth est très liquide et l'or se liquate très bien par son propre poids. De plus, l'oxyde de bismuth absorbant les autres impuretés sert d'agent de raffinage pour l'or.

On brise le creuset, on retire le culot d'or. Quant à l'oxyde de bismuth, après l'avoir refondu avec un peu de bismuth métal, pour le débarrasser des dernières traces d'or, on le réduit par du charbon.

Plomb. — La séparation des deux métaux n'avait pu être effectuée jusqu'ici par voie sèche.

Cependant, en mettant en regard les points de fusion respectifs du bismuth (270°), du plomb (334°) et de certains alliages de bismuth et plomb qui fondent à des températures beaucoup plus basses que le bismuth même, il semble que la séparation doive s'effectuer à un moment donné du refroidissement, l'alliage de bismuth et plomb restant plus longtemps liquide que le bismuth.

En effet, une première expérience faite sur 500 kilogrammes de bismuth tenant 11,5 0/0 de plomb, a donné pour teneur en plomb de la partie cristallisant la première : 6,25 0/0 ; puis en recommençant l'opération : 3,75 ; 2,00 ; 0,50 ; enfin, disparition complète du plomb.

On a traité ainsi 4,846 kilogrammes de bismuth avec 5 0/0 de plomb en cristallisations, on obtint 4,225 kilogrammes de bismuth utilisable (91 0/0 de Bi contenu) ne renfermant que des traces de plomb, le résidu tenait 40 0/0 de plomb.

Cuivre. — Même en faibles traces, le cuivre est nuisible dans le bismuth, 0,5 0/0 le rendent inutilisable. Pendant quelque temps on extrayait le cuivre en fondant le bismuth cuprifère avec du sulfure de bismuth, ce qui amène la combinaison du cuivre avec une partie du sulfure ajouté et la réduction à l'état métallique d'une quantité équivalente de bismuth, mais on avait de fortes pertes par volatilisation. On eut l'idée de remplacer le sulfure de bismuth par le sulfure de sodium en maintenant le bain à une température peu supérieure à celle du point de fusion.

En brassant, on arrive ainsi à enlever toute trace de cuivre. Comme exemple : 105 kilogrammes de bismuth cuprifère donnèrent 94 kilogrammes de Bi pur et 11 kilogrammes d'écumes, d'où il est facile de l'extraire. On a appliqué le procédé avec succès sur des poids importants.

Arsenic. — Ayant eu l'occasion de fondre du bismuth arsenical, M. Matthey s'aperçut que lorsque la température s'élevait au-dessus du point de fusion, les fumées arsenicales devenaient de plus en plus épaisses et il s'assura même qu'en brassant la masse, on pouvait de cette façon en éliminer tout l'arsenic.

Du bismuth renfermant 0,65 0/0 d'arsenic fond à 278° ; en portant la température à 395° l'arsenic se volatilise et, à 513° , disparaît complètement.

On a purifié ainsi 10 à 12 tonnes de bismuth sans perte par volatilisation.

Antimoine. — Le procédé le plus employé consistait à fondre le bismuth avec de l'oxyde de bismuth au rouge sombre. L'opération exige beaucoup d'habileté et on ne peut traiter que de petites

quantités à la fois, de plus, on avait des pertes sérieuses par volatilisation.

En fondant du bismuth à 10/0 d'antimoine, on vit se former sur une partie de la surface du bain une sorte de voile huileux ; cette substance analysée était riche en oxyde d'antimoine. Pendant quatre heures consécutives, on brasse avec un morceau de bois, en écumant les petites croûtes ; au bout de ce temps, le bismuth ne contenait plus d'antimoine.

On répéta le procédé sur 350 kilogrammes de bismuth, de composition :

Bi...	96,20
Sb.....	0,80
Te.....	0,40
Ph.....	2,10
Cu.....	0,50
As.....	traces

On maintint d'abord pendant cinq heures à 350° puis, pendant quatre heures à 458° et au bout de ce temps, tout l'antimoine était extrait sous forme d'un verre contenant 30 0/0 de Sb.

Les avantages de ce procédé, comme pour l'arsenic, sont : de permettre de travailler de grandes quantités à la fois avec une rapidité plus grande et une réduction des pertes au minimum.

N° 94. — Emploi du sulfate ferrique comme désinfectant et antiseptique; par MM. A. et P. BUISINE.

Nous avons montré tout le parti qu'on pouvait tirer du sulfate ferrique pour l'épuration des eaux (1), mais là ne se bornent pas les services que peut rendre ce sel doué de propriétés si remarquables.

Parmi les nombreuses applications auxquelles il se prête, il en est une sur laquelle nous croyons devoir attirer particulièrement l'attention : nous voulons parler de l'utilisation de ses propriétés désinfectantes et antiseptiques.

Depuis que l'origine microbienne de la plupart des maladies contagieuses est bien établie, l'emploi des antiseptiques chimiques tend à se développer et à devenir d'un usage courant. C'est en effet, par l'observation des lois de l'hygiène et par l'emploi raisonné des antiseptiques qu'on peut espérer écarter de nous ces terribles épidémies qui font tant de victimes.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 112, p. 875; t. 115, p. 661; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. 7, p. 763.

On comprend dès lors tout l'intérêt qu'on attache à la possession d'un antiseptique efficace, peu coûteux, d'un emploi facile, et par suite à la portée de tous.

Le sulfate ferrique répond à tous ces desiderata et nous sommes convaincus qu'il est appelé à rendre les plus grands services pour la désinfection des villes et des habitations.

Comme désinfectant courant et relativement économique, on ne connaissait guère jusqu'à présent que le chlorure de chaux. C'est celui qu'on emploie en plus grande quantité ; on en fait notamment une grande consommation pour l'assainissement des villes en été et quand sévissent des maladies épidémiques. On en répand dans tous les endroits où séjournent des déjections, des détritus, en un mot des matières organiques en voie de décomposition. On détruit ainsi les germes organisés qu'elles renferment, on arrête la putréfaction ; on évite qu'elles deviennent des foyers d'infection. On fait disparaître en outre l'odeur propre à ces matières, mais elle est remplacée par celle du chlorure de chaux, ce qui est souvent un désagrément.

Le chlorure de chaux est à la fois un désinfectant et un antiseptique énergique. Il agit par le chlore qu'il peut fournir et par ses propriétés oxydantes ; c'est ainsi qu'il détruit les germes organisés, les matières organiques, les principes odorants, les sulfures, etc. Mais son action s'arrête dès qu'il a perdu tout le chlore actif qu'il renfermait ; dès lors la putréfaction reprend et d'autant mieux que le milieu est rendu alcalin par la chaux libre que renferme toujours le produit.

C'est un des inconvénients que présente le chlorure de chaux ; on ne peut l'éviter qu'en le maintenant toujours en excès et pour cela il faut en faire de fréquentes applications.

Au point de vue de la valeur agricole des résidus ainsi désinfectés, le chlorure de chaux présente un autre inconvénient ; il détruit une partie de l'ammoniaque et par suite amène une perte d'azote ; cette décomposition est le résultat d'une réaction bien connue.

Quoi qu'il en soit, le chlorure de chaux est très efficace et son emploi doit être recommandé. C'est le plus pratique, le plus économique des désinfectants qui aient été indiqués jusqu'à présent.

Néanmoins, on a proposé dans ce but un grand nombre d'agents chimiques, plus coûteux, il est vrai, mais qui peuvent être employés dans des cas particuliers.

Ces produits agissent par leurs propriétés antiseptiques, oxydantes et on peut les employer seuls ou à l'état de mélange.

Parmi les plus efficaces, nous citerons les permanganates alcalins, l'alun, le sulfate d'alumine, le sulfate ferreux, les sels de zinc, de cuivre, de mercure, les sulfites alcalins ou alcalino-terreux, l'acide borique, le borax, les cristaux des chambres de plomb, les goudrons, le phénol, l'acide salicylique, etc.

Dans l'application on a souvent intérêt à mélanger certains d'entre eux avec des poudres inertes, telles que le sulfate de chaux, le carbonate de chaux, la chaux, l'alumine, la magnésie, la silice, etc.

On a indiqué et breveté un grand nombre de formules dans lesquelles entrent ces divers produits et ces mélanges s'emploient sous forme de solutions, de poudres ou de blocs solides, pour la désinfection des urinoirs, des fosses d'aisances, des water-closets, etc.

Le principal inconvénient de tous ces produits est d'être très coûteux ; de plus quelques-uns sont dangereux, vénéneux ; c'est ce qui a empêché leur emploi de se répandre.

Le seul qui ait pris une réelle importance est le chlorure de chaux.

Mais le sulfate ferrique peut les remplacer tous, même le chlorure de chaux.

Il a sur eux de grands avantages ; c'est un désinfectant très énergique ; il n'est pas toxique, et par suite ne présente aucun danger dans son emploi ; il peut être mis sous des formes très diverses, en solution, en poudre, en briquettes, très commodés dans l'application ; enfin il est peu coûteux.

Les propriétés du sulfate ferrique que nous voulons appliquer sont peu connues, quelques-unes seulement ont été entrevues. Il y a dix ans environ, M. Rohart a appelé l'attention sur l'une d'elles. Il a montré que le sulfate ferrique peut former avec les matières organiques animales des combinaisons insolubles, très stables, imputrescibles. Ce sel les précipite de leur dissolution, en même temps qu'il les tient à l'abri de toute solubilité nouvelle et de toute décomposition ultérieure au contact de l'air,

Ainsi l'urée, l'acide urique, le mucus, la gélatine, les matières albumineuses, etc., en un mot, toutes les matières organiques azotées sont précipitées ; ces composés qui entrent si rapidement en putréfaction donnent ainsi des combinaisons imputrescibles, sans odeur, inaltérables au contact de l'air.

L'urine fraîche, traitée par le sulfate ferrique donne un précipité qui renferme la presque totalité de l'azote et de l'acide phosphorique, et le liquide clair se conserve absolument intact sans trace d'altération.

Les déjections humaines, solides et liquides, additionnées de ce réactif, peuvent être conservées sans aucun indice de fermentation ni dégagement gazeux.

Des débris d'animaux, des viscères, plongées pendant quelques jours dans une solution au 1/100^e de sulfate ferrique, puis lavées et séchées à l'air se conservent sans altération, sans exhaler la moindre odeur.

De petits animaux entiers ont pu être ainsi momifiés ; la chair conserve sa couleur, mais durcit au point de ne pouvoir être entamée que difficilement par l'ongle.

Après cette opération les pièces demeurent et se conservent absolument intactes.

Le sulfate ferrique se comporte en un mot en présence des matières animales comme le tannin ; il les rend imputrescibles.

Ces résultats montrent à quel point le sulfate ferrique peut modifier les caractères des matières organiques, avec quelle énergie il empêche ou enraye la fermentation putride, c'est-à-dire toute sa valeur comme antiseptique.

Le sulfate ferrique était préparé jusqu'à présent par oxydation du sulfate ferreux, au moyen de l'acide azotique ; ainsi obtenu, il est coûteux et de plus il est toujours fort acide. On le livrait alors sous forme de solution, marquant 30 à 40° Baumé, qu'on vendait 25 francs les 100 kilogrammes. Dans ces conditions, on ne pouvait songer à l'utiliser en grand.

Aujourd'hui le sulfate ferrique, qu'on fabrique par l'action de l'acide sulfurique sur les résidus de pyrite grillée, est très bon marché (1) et peut être obtenu facilement neutre.

Dans ces conditions, son emploi est rendu possible et le fait est d'autant plus important que, outre les faits que nous venons de rappeler, on peut prévoir pour ce sel beaucoup d'autres applications du même genre.

Comme le chlorure de chaux, il se présente sous forme d'une poudre facilement maniable, d'un transport et d'un usage facile, sans aucun danger dans son emploi.

Il présente en outre sur le chlorure de chaux de grands avantages : d'abord, son prix est beaucoup inférieur (le chlorure de chaux vaut de 27 à 32 francs les 100 kilogrammes, et le sulfate ferrique se vend actuellement 6 à 8 francs au maximum). Il est

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 115, p. 51; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. 7, p. 760.

plus énergique et réussit même dans les cas où le chlorure de chaux ne donne aucun résultat.

De plus, le sulfate ferrique est inodore, inaltérable; on sait que ce n'est pas le cas du chlorure de chaux, qui a une odeur désagréable et qui baisse rapidement de titre. Enfin il peut être employé sous forme de solution dans l'eau, sous forme de poudre et même de briquettes.

Les propriétés désinfectantes et antiseptiques du sulfate ferrique s'expliquent facilement.

On a vu comment il se comportait avec les matières organiques solides. Quant aux matières organiques en dissolution, les matières albuminoïdes, par exemple, il les précipite sous forme de combinaisons avec l'oxyde ferrique, combinaisons imputrescibles, inaltérables.

Les liquides traités par le sulfate ferrique et dans lesquels se sont formés ces précipités sont ainsi débarrassés en majeure partie des matières fermentescibles et par suite rendus inaltérables.

Dans les liquides en voie de putréfaction, le sulfate ferrique élimine, en outre, les produits de cette décomposition, en particulier l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, etc.; le premier est précipité à l'état de sulfure de fer, l'ammoniaque est fixée sous forme de sulfate d'ammoniaque, de sorte que toute odeur disparaît.

Les germes organisés, les bactéries sont englobés dans le précipité de protoxyde de fer, entraînés en grande partie dans le dépôt et par suite rendus inoffensifs. On comprend toute l'importance de ce fait. Les déjections de toutes sortes additionnées de sulfate ferrique sont ainsi désinfectées, rendues imputrescibles.

Comme désinfectant et antiseptique le sulfate ferrique ne laisse donc rien à désirer. Il réunit toutes les qualités des réactifs et des préparations proposés jusqu'ici dans ce but.

Nous sommes convaincus qu'il est appelé à un grand succès. On prévoit en effet, qu'un produit qui joint aux précieuses qualités que nous venons d'énumérer l'avantage d'être bon marché, doit pouvoir être l'objet de nombreuses applications. Citons les principales :

D'abord son emploi est tout indiqué pour la désinfection des fosses d'aisances. Il peut remplacer avantageusement le chlorure de zinc, le sulfate de cuivre, le sulfate ferreux qu'on utilise quelquefois dans ce but.

On pourrait ainsi rendre les liquides qu'elles renferment tout

à fait inodores et imputrescibles et par suite les manier sans danger.

Le sulfate ferrique est déjà employé dans quelques usines de traitement des eaux vannes de vidange. L'addition de ce sel rend ces liquides tout à fait inodores et y produit un abondant précipité qui est passé au filtre-pressé ; les tourteaux azotés ainsi obtenus peuvent être livrés directement à l'agriculture.

Le sulfate ferrique pourrait être répandu en poudre dans tous les endroits où séjournent des déjections humaines ou autres, par exemple dans les urinoirs, autour des fosses d'aisances des établissements publics.

Il devrait être employé sous forme de dissolution, très étendue, pour l'arrosage des rues et le lavage des ruisseaux des quartiers malsains en temps d'épidémie.

Son emploi est surtout recommandable dans les hôpitaux où on pourrait en placer non seulement dans les fosses, mais aussi dans l'eau de lavage et dans les tuyaux d'aération, dans les vases et les crachoirs des malades, etc.

Dans les établissements insalubres, partout où on manipule des matières organiques altérables, dans les fonderies de suif, par exemple, on peut l'employer pour désinfecter les matières premières.

Il peut rendre également de grands services pour le lavage des établissements, tels que les brasseries, les distilleries, etc., d'où il faut écarter avec le plus grand soin les germes de la putréfaction.

Le produit devrait aussi être utilisé pour le lavage des écuries, des étables qui ont été contaminées.

Son usage est tout indiqué encore dans les amphithéâtres, dans les salles de dissection. Il ne présenterait pas les dangers du bichlorure de mercure.

Il pourrait même servir, comme nous l'avons montré, pour la conservation des pièces anatomiques et pour permettre de manipuler sans danger des pièces altérées, chargées de germes infectieux ; de même, au moment de l'ensouissement on devrait en recouvrir les cadavres des animaux morts de maladie infectieuse.

Dans les habitations, il y aurait lieu d'en mettre également dans les conduites où coulent les eaux ménagères, qui souvent en séjournant entrent en putréfaction.

Dans le curage des égouts, chaque fois que la nécessité se présente d'enlever des vases en putréfaction, il y aurait intérêt à y

ajouter auparavant du sulfate ferrique, qui les rendrait inodores, inoffensives et permettrait de les manier sans danger.

Le sulfate ferrique se prête admirablement à tous ces usages. Il peut être employé en poudre, qu'on répand comme le chlorure de chaux, ou sous forme de solution. Mais, en poudre, il disparaît rapidement et le résultat est par suite irrégulier. Aussi, dans certains cas, il y a avantage à l'avoir sous forme de masse solide, de blocs ou de briquettes. Sous cette forme, en effet, le sel a peu de contact avec l'eau, il ne se dissout que très lentement; par suite son action est durable, et on n'entraîne que la quantité strictement nécessaire. C'est ce qui nous a donné l'idée de chercher à mettre le sulfate ferrique sous forme de briquettes, dures, compactes plus ou moins volumineuses. Nous avons réussi à le préparer sous cette forme en nous basant sur la propriété qu'il possède de faire prise avec l'eau comme le plâtre.

Le sulfate ferrique, tel qu'on l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur les résidus du grillage des pyrites, est anhydre. Lorsqu'on le mélange avec une petite quantité d'eau, il s'y combine avec dégagement de chaleur en donnant naissance à un hydrate solide.

Au début le mélange de sulfate ferrique et d'eau est pâteux, puis peu à peu, à mesure que la réaction se produit, la masse s'épaissit et finalement elle fait prise; il en résulte un bloc solide, compact, très dur de sulfate ferrique hydraté.

Si au moment où la masse est pâteuse, on la coule dans un moule approprié, on peut obtenir très facilement des briquettes ou des blocs solides de toutes formes.

Le phénomène est tout à fait identique à celui qui se passe lorsqu'on gâche du plâtre avec de l'eau.

Pour obtenir cette prise en masse du sulfate ferrique, il faut y ajouter de 10 à 30 0/0 d'eau, suivant la composition du sel employé.

La fabrication de ces briquettes est très simple. Nous en avons fait préparer aux établissements Kullmann avec plusieurs variétés commerciales de sulfate ferrique, suivant les usages auxquels elles sont destinées.

Les briquettes ainsi obtenues sont d'un gris rosé, très lourdes, compactes, comme des blocs de ciment et excessivement dures. Mises dans l'eau, elles ne se dissolvent qu'avec une extrême lenteur.

On comprend tout le parti qu'on peut tirer du sulfate ferrique mis sous cette forme.

Il se prête admirablement aux usages que nous venons d'indiquer, la désinfection des urinoirs, des water-closets, des eaux ménagères, etc.

Ces blocs peuvent être placés dans l'eau de lavage des water-closets ou mieux dans une cavité ménagée dans le tuyau d'arrivée de l'eau. De cette façon, à chaque chasse, l'eau en passant entraîne une petite quantité du sel en dissolution, quantité suffisante pour supprimer toute odeur. Les produits sont ainsi désinfectés au fur et à mesure de leur arrivée. Ces briquettes pourraient être aussi suspendues dans les citernes et placées dans les tuyaux d'aération.

Ajoutons que la dépense serait minime, car la quantité de sulfate ferrique employée serait très faible, réduite au strict nécessaire.

Ces briquettes sont, en outre, peu coûteuses, le sulfate ferrique étant bon marché et leur confection exigeant peu de main-d'œuvre.

En appliquant le même principe, on peut faire des briquettes avec du sulfate ferrique mélangé à d'autres produits.

Il est possible, en effet, d'ajouter au sulfate ferrique la plupart des antiseptiques dont nous avons parlé plus haut, du plâtre, des sels de cuivre, de zinc, de mercure, de permanganate de potassium, des antiseptiques organiques comme le phénol, etc.

Mais ceci ne peut présenter de l'intérêt que dans certains cas particuliers, car ces mélanges ne sont pas plus actifs que le sulfate ferrique seul et sont toujours beaucoup plus coûteux.

Le plâtre, par exemple, peut être mélangé avec le sulfate ferrique. On prend pour cela du bon plâtre, renfermant peu de carbonate de chaux, on le mélange avec du sulfate ferrique dans la proportion voulue, on gâche avec de l'eau, et quand la petite effervescence due à la décomposition du carbonate est terminée, on coule la pâte dans un moule. Elle fait prise rapidement.

Le plâtre ne doit pas être considéré tout à fait comme une matière inerte ; il a une certaine action, il absorbe notamment le carbonate d'ammoniaque. De plus il masque la teinte ocreuse du peroxyde de fer que donne le sulfate ferrique ; ceci peut avoir son intérêt dans certains cas.

Une autre préparation qui peut être très utile dans certaines conditions est le mélange du sulfate ferrique et de phénol.

La fabrication de ces briquettes phéniquées est très simple. Le phénol est émulsionné dans la quantité d'eau nécessaire pour gâcher le sulfate ferrique et la pâte obtenue est coulée dans des moules.

La masse fait prise rapidement et on a ainsi des briquettes très

dures dans lesquelles est emprisonné le phénol, qui, en présence de l'eau, se dissout peu à peu en même temps que le sulfate ferrique.

L'association du sulfate ferrique et du phénol constitue un désinfectant très énergique qui pourra rendre de très grands services, notamment dans les hôpitaux.

C'est le meilleur mode d'emploi du phénol, c'est aussi le plus commode.

On pourrait évidemment multiplier les préparations de ce genre à base de sulfate ferrique, mais nous resterons sur ces exemples qui montrent tout le parti qu'on peut tirer du produit.

Ce qui précède fait suffisamment ressortir l'intérêt que présente le sulfate ferrique comme agent désinfectant et antiseptique.

Étant donné l'efficacité et le bas prix du produit, son emploi, sous les diverses formes que nous avons indiquées, peut devenir courant et doit être recommandé.

On a là un excellent moyen pour assainir les villes et les habitations. La désinfection en grand, difficilement réalisable jusqu'à présent, devient avec lui tout à fait pratique, et on comprend l'importance d'un pareil résultat.

Le sulfate ferrique est appelé, nous en sommes convaincus, à remplacer dans l'usage courant le chlorure de chaux et les autres préparations proposées jusqu'à présent.

Un produit doué de propriétés aussi précieuses doit fixer l'attention des hygiénistes et nous ne doutons pas que son usage ne se répande rapidement.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la chaleur de formation de l'aragonite ; H. LE CHATELIER (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 390). — La méthode est celle de M. Berthelot pour des mesures semblables ; elle consiste à ramener les deux variétés différentes du même corps, calcite et aragonite, à un état identique, et à prendre la différence des chaleurs de réaction trouvées.

A cet effet, on a fait dissoudre les deux variétés de carbonate dans de l'acide chlorhydrique assez dilué pour maintenir l'acide carbonique en dissolution.

L'expérience a donné pour la chaleur de transformation de l'aragonite en calcite : $-0\text{Cal},3$ au lieu de la valeur admise jusqu'ici, $+2\text{Cal}$.

Une conséquence intéressante de cette détermination est que, l'aragonite ayant une chaleur de formation et une densité supérieures à celle de la calcite, sa zone de stabilité doit *nécessairement* correspondre, de même que pour le quartz et le diamant, aux températures inférieures et aux pressions supérieures à celles qui correspondent à leur transformation réversible. Ces points de transformation ne sont pas connus; on peut seulement affirmer que, sous la pression atmosphérique, ils correspondent à des températures inférieures :

Pour l'aragonite à.....	300°
Pour le quartz à.....	1000
Pour le diamant à.....	2000

températures auxquelles ces corps éprouvent la transformation inverse. Pour obtenir la cristallisation de ces corps par *transformation directe* de leurs variétés communes : CaO, CO_2 précipité, SiO_2 amorphe, C amorphe, il paraît donc convenable d'essayer l'intervention simultanée de pressions très élevées et de températures très basses. Mais, aux basses températures, les transformations chimiques de ces corps ne peuvent être espérées que par l'intervention d'actions de présence convenables. P. A.

Propriétés physiques du ruthénium fondu ;
A. JOLY (C. R., 1893, t. 116, p. 430). — Le ruthénium a été fondu dans l'arc électrique.

A condition de porter brusquement le métal à une température bien supérieure à sa température de fusion, cette fusion est obtenue en quelques instants, et la perte par volatilisation est peu sensible. C'est à peine si l'on perçoit l'odeur si caractéristique du peroxyde, mais, pendant la période du refroidissement, le globule se recouvre d'oxyde bleu ou bioxyde. Après un séjour de quelques instants dans l'eau régale, qui n'attaque d'ailleurs ni le métal, ni l'oxyde, puis dans l'acide fluorhydrique, enfin, après réduction par l'hydrogène, le métal est mis à nu. Par sa couleur grise, il se rapproche plus du fer que du platine; la dureté est comparable à celle de l'iridium; la structure est cristalline, aussi

le métal est-il cassant à froid. Chauffé au rouge, dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, il se laisse tout d'abord aplatir, puis casse. D'ailleurs, le métal roche fortement au moment de la solidification, et les globules sont presque toujours caverneux.

La densité du métal fondu et pulvérisé est, à 0° et rapportée à l'eau à 4°,

12,053.

Dans le même appareil, et dans des conditions de température identiques, la fusion du ruthénium est obtenue beaucoup plus difficilement que celle du rhodium, dont le point de fusion est un peu supérieur à celui du platine; elle est notablement plus difficile à réaliser que celle de l'iridium (1950°).

Dans les conditions où le ruthénium a été fondu, l'osmium a été seulement aggloméré et fritté; l'osmiure d'iridium, que l'on ne peut réussir à fondre au chalumeau à gaz tonnant, est fondu assez difficilement en une masse blanche cristalline cassante que les outils les mieux trempés ne réussissent pas à entamer.

P. A.

Décomposition des aluminates alcalins par l'acide carbonique; A. DITTE (*C. R.* 1893, t. 116, p. 386).

— L'auteur résume ainsi son travail : Un courant d'acide carbonique, dirigé dans une solution d'aluminate alcalin renfermant un excès d'alcali, donnera des résultats différents selon la grandeur de cet excès, en ce sens qu'on pourra avoir, ou n'avoir pas, des cristaux d'alumine hydratée. Si la liqueur est riche en aluminate et pauvre en alcali, on arrivera vite à la composition limite qui permet la dissociation de l'aluminate par l'eau et des cristaux se formeront; mis en mouvement par le courant gazeux, ils agiront avec facilité sur la masse du liquide et leur quantité augmentera rapidement; comme d'autre part, à mesure que l'aluminate se décompose, la potasse se change en carbonate, il pourra arriver que l'existence du carbonate double devienne possible et qu'il s'en dépose en même temps que de l'alumine cristallisée; il s'en formera toujours une certaine quantité à la fin de l'opération, si le courant d'acide carbonique passe jusqu'à ce que toute l'alumine soit précipitée sous la forme de composés insolubles dans la liqueur. Avec une solution riche en alcali et pauvre en aluminate, on pourrait obtenir seulement du carbonate double précipité.

P. A.

BIBLIOGRAPHIE.

Cours de Minéralogie, professé à la Faculté des sciences de Paris, par **Charles FRIEDEL**. — MINÉRALOGIE GÉNÉRALE, 1 vol. in-8° de 416 pages avec 366 figures dans le texte. Paris, G. Masson, 1893.

Le livre que nous avons l'honneur de présenter aux lecteurs du *Bulletin* est la reproduction légèrement augmentée ou modifiée, sur certains points, du cours que son auteur a professé, d'abord à l'Ecole normale supérieure, puis à la Faculté des sciences et dans lequel, ainsi qu'il se plaît à le rappeler, il s'est efforcé de continuer l'enseignement de son maître, H. de Senarmont.

La première partie qui, seule vient de paraître, se rapporte à la minéralogie générale. Après avoir fait connaître le but de la science qui l'occupe, application de la chimie, de la physique et de la cristallographie, et résumé l'histoire du développement de la minéralogie, M. Friedel définit ce qu'on doit entendre par espèce minérale et décrit d'une manière sérieuse les conditions de gisements de celles-ci. Il s'occupe ensuite des caractères extérieurs des minéraux, d'abord caractères organoleptiques, puis caractères géométriques, c'est-à-dire qu'il aborde l'étude de la cristallographie. Après avoir posé les lois de dérivation et de symétrie des faces, énuméré les types cristallins, parlé des réseaux et assemblages, il expose la théorie de l'hémiédrie en général, ainsi que les règles qui président au groupement des cristaux, puis il développe successivement l'étude détaillée de chacun des six types. Les chapitres suivants sont consacrés aux notations cristallographiques, à la mesure des angles, au calcul des cristaux, à leurs déformations et irrégularités, enfin à leurs propriétés physiques proprement dites; parmi lesquelles les plus importantes et aussi les plus aisément accessibles sont, comme on le sait, les propriétés optiques. Viennent ensuite des pages relatives à la composition chimique des minéraux, aux théories de l'isomorphisme et du dimorphisme, au chalumeau, aux synthèses minéralogiques. Enfin le livre se termine par l'exposé et la discussion des principaux systèmes de classification proposés pour les minéraux.

Tel est le résumé du plan suivi dans cet ouvrage; nous n'y ajouterons que peu de lignes, persuadé qu'il se recommande suffisam-

ment par la grande autorité de celui qui l'a écrit. Nous dirons cependant que les plus récents progrès de la science s'y trouvent mentionnés, qu'on y chercherait vainement quelque omission, que nous avons été profondément séduit par l'élégance du style et l'extraordinaire clarté de la partie cristallographique. Peut-être l'auteur s'est-il montré trop modeste lorsque, dans sa préface, il se défend d'avoir voulu faire un traité de cristallographie; nous croyons personnellement que celui qui lira avec attention et s'assimilera bien le substantiel ouvrage de M. Friedel, se trouvera tout à fait préparé à entreprendre des recherches originales en cristallographie. Grâce à cette publication, la science des cristaux et des minéraux va devenir visiblement attrayante pour les débutants qui, jusqu'ici, se sont assez volontiers disposés à la négliger. Il y a lieu de se féliciter si des progrès sont obtenus de ce côté, cette science pouvant rendre au chimiste bien plus de services qu'on ne se l'imagine généralement.

Une deuxième partie rédigée en collaboration avec M. Georges Friedel, ingénieur des mines, et relative à la description des principales espèces minérales est en préparation. Nous nous ferons un agréable devoir d'en rendre compte dans ce *Bulletin* lors de son apparition.

L. BOURGEOIS.

ERRATA

(Tome 2)

Page 296. — *Au lieu de*: fibres liquéfiées, *lire*: fibres lignifiées.

Page 320, ligne 8. — *Lire*: 1892, *au lieu de*: 1895.

— ligne 25. — *Lire*: senonienne, *au lieu de*: senorienne.

— ligne 32. — *Lire*: terraménil, *au lieu de*: terramenia.

— ligne 33. — *Lire*: Puchevillers, *au lieu de*: Puchevilliers.

— ligne 34. — *Lire*: Buiré, *au lieu de*: Suire.

— ligne 37. — *Lire*: Quievy, *au lieu de*: Guidy.

— ligne 40. — *Lire*: Hargicourt, *au lieu de*: Harycourt.

Page 323, ligne 18. — *Lire*: M. Joulie, *au lieu de*: M. Soulie.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

APR 13 1893
SÉANCE INDUSTRIELLE DU 7 JUIN 1893.

Présidence de M. COMBES.

Est nommé membre résidant : M. DECIS.

M. CH. COMBES décrit les méthodes actuelles pour l'obtention de l'aluminium, fondées sur les procédés électriques. Les procédés se divisent en deux classes : les procédés électrothermiques et les procédés électrolytiques. A propos des premiers, il fait l'étude de l'effet utile du four électrique et le compare à celui des divers appareils usités en métallurgie. Il fait brièvement l'historique du four électrique et énumère les principales applications qui en ont été faites.

Fusion des métaux (Siemens, 1880). *Réduction des oxydes métalliques les plus réfractaires* (Cowles, 1885). *Réduction de la silice pour la fabrication du carborandum*, carbure de silicium cristallisé possédant la dureté du diamant, fabriqué industriellement aux États-Unis.

Passant aux méthodes électrolytiques, M. Combes étudie les procédés Minet, Héroult, Hall, calcule le rendement et rappelle ensuite les propriétés de l'aluminium et de ses principaux alliages. En terminant, il remercie le directeur de la Société française d'électrométallurgie, qui a bien voulu mettre à sa disposition un grand nombre d'échantillons d'objets fabriqués en aluminium ; il ajoute que désormais l'aluminium sera un métal industriel venant rivaliser avec les métaux usuels connus ; les applications nombreuses déjà faites lui promettent un brillant avenir.

M. DREYFUS, pour montrer la rapidité de l'accroissement de la fabrication de l'aluminium, donne les chiffres suivants qui repré-

sentent les quantités qui ont été fabriquées annuellement à Neuhausen et à Froges.

	Neuhausen.	Froges.
1890.....	30,000 ^{kg}	7,000 ^{kg}
1891.....	60,000	20,000
1892.....	300,000	80,000
1893.....	1,000,000	160,000

et ces deux derniers nombres ne représentent que la fabrication faite jusqu'à aujourd'hui.

Les utilisations les plus immédiates paraissent être l'équipement militaire et la construction des torpilleurs sans compter que dès que son prix sera plus abordable l'aluminium paraît destiné à remplacer le fer dans la plupart de ses emplois, en particulier dans les constructions.

M. COMBES présente une note de M. BUISINE sur l'emploi comme antiseptique du sulfate ferrique. Le sulfate ferrique, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le résidu de la calcination des pyrites est produit à très bon compte. Il fait prise comme le plâtre avec une quantité d'eau variable de 10 à 30 0/0 de son poids; il peut être alors mis sous la forme de briquettes.

Le sulfate ferrique donne avec les matières albuminoïdes des précipités insolubles et imputrescibles, ce qui le rend précieux comme désinfectant.

SÉANCE DU 9 JUIN 1893.

Présidence de M. COMBES.

Est proposé comme membre non résidant :

M. E. PERRIER, au laboratoire de la Faculté des sciences de Caen, présenté par MM. FRIEDEL et LOUISE.

La Société a reçu pour la bibliothèque un don anonyme composé des volumes suivants :

Métallurgie de Rivot, 3 volumes avec atlas;

Analyse de H. Rose, 2 volumes, édition française;

Berthier, *Voie sèche*, 2 volumes;

Berthelot, *Mécanique chimique*, 2 volumes.

M. LE PRÉSIDENT regrette de ne pouvoir adresser directement ses remerciements au généreux donateur. Il espère néanmoins que ces remerciements lui parviendront indirectement.

MM. MOUTHIERS et DELAHAYE envoient la réclamation suivante relative à l'article publié par M. Lindet intitulé : *Situation industrielle des phosphates et superphosphates*.

A la page 324, lignes 26 et suivantes, l'auteur attribue à la maison Solvay le traitement des craies phosphatées par le chlorhydrate d'ammoniaque avec régénération par l'acide carbonique, après traitement à froid.

La maison Solvay a fait breveter l'emploi des craies phosphatées dans la fabrication de la soude, pour déplacer l'ammoniaque, à chaud. Quant au procédé cité, nous l'avons fait breveter le 19 novembre 1889, n° 20245 et 4 juin 1890 n° 206133 en France, et 27 août 1889, n° 87536 et 5 juin 1890, n° 90790 en Belgique.

M. COMBES lit le rapport de M. LE BEL sur l'exercice financier de 1892 et constate que la situation est très prospère et se chiffre par un excédent.

La Société vote des remerciements à son trésorier, M. Petit, à qui est due en partie la situation prospère de la Société.

Elle vote également des remerciements au rapporteur, M. Le Bel.

M. MOUREU a appliqué à l'acide acrylique les procédés classiques d'obtention des acétones en partant des acides. La seule méthode qui lui ait réussi est celle de MM. Friedel et Crafts au chlorure d'aluminium. Il a obtenu ainsi : 1° avec le benzène, la phénylvinylcétone $C^6H^5-CO-CH=CH^2$; 2° avec le paraxylène, la paraxylvinylcétone $(CH^3)^2=C^6H^3-CO-CH=CH^2$ et la paraxyléthylparaxylcétone $(CH^3)^2=C^6H^3-CO-CH^2-CH^2-C^6H^3=(CH^3)^2$.

M. GASSELIN étudie l'action du fluorure de bore sur l'acétone ordinaire ; il montre que l'acétone pure donne avec le fluorure de bore une combinaison moléculaire fondant vers 35°, et se décomposant vers 50° en donnant des produits de déshydratation de l'acétone, des carbures C^2H^{2n-2} , C^2H^{2n-4} , etc., des cétones $C^2H^{2n-4}O$, $C^2H^{2n-6}O$, etc., actuellement en cours d'étude.

Les composés obtenus par M. Landolph dans cette réaction doivent leur origine à la présence de l'alcool méthylique dans l'acétone. Ils peuvent dès lors être identifiés :

1° L'acétone fluoborée α , avec la combinaison $BF^3 + \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > O$, bouillant à 126°.

2° L'acétone fluoborée β , avec la difluorhydrine $B \begin{smallmatrix} BF^3 \\ \diagup \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$, bouillant à 87° et fondant à 41°,5.

3° L'acétone borée, avec le borate triméthylque $B \equiv (OCH_3)_3$, ou peut-être avec la monofluorhydrine $B \begin{smallmatrix} \text{Fl} \\ \diagdown \\ (OCH_3)_2 \end{smallmatrix}$.

Enfin, les acétones fluorhydriques résultant de la décomposition de l'acétone fluoborée α par l'eau, sont constituées :

1° L'acétone monofluorhydrique, par un mélange d'alcool méthylque, d'oxyde de méthyle et d'acide fluorhydrique ;

2° L'acétone difluorhydrique par de l'oxyde de méthyle chargé de vapeurs d'acide fluorhydrique.

M. BÉHAL présente une note de M. Pietro Palladino sur les gommes solubles.

M. BÉCHAMP, à propos de la note de M. PIETRO PALLADINO, dit que :

Dans un mémoire « Sur l'examen polarimétrique des gommes », M. Guichard en citant son travail sur la gomme sénégal, s'est exprimé comme ceci : « Dans un mémoire sur les gommes, M. Béchamp dit qu'il n'y a pas de gommes dextrogyres... » Il m'importe de rappeler que je ne me suis point occupé des « gommes » mais très particulièrement de celle qu'on appelle *arabique* ou *sénégal*, produites par les espèces d'acacias dont j'ai donné l'énumération. Or, contre l'opinion de plusieurs savants, j'ai démontré et soutenu que la gomme *arabique* ou *sénégal* n'est point dextrogyre, mais lévogyre, d'un pouvoir rotatoire constant dans l'acide gummique qu'on en extrait avec certaines précautions. Eh bien, M. Guichard confirme la démonstration puisque, la gomme arabique vraie, il l'a lui aussi constamment trouvée lévogyre avec un pouvoir rotatoire variable, variabilité que j'ai expliquée. Sans doute M. Guichard, comme d'autres chimistes a trouvé des *gommes* dextrogyres, mais elles n'étaient pas des gommes *arabiques*. M. Pietro Palladino de son côté me semblo avoir également abouti à ma conclusion. Du reste l'étude des gommes arabiques ne sera absolument scientifique et complètement élucidée que lorsqu'on aura étudié non pas la gomme arabique commerciale, laquelle provient de plusieurs espèces d'acacias, mais la gomme d'une espèce donnée, sans mélanges ; et cette remarque s'applique aux autres gommes. Mais il n'est pas moins intéressante que les diverses espèces du genre *acacia* qui fournissent la gomme *arabique* commerciale, la fournissent toujours lévogyre, sans de trop grands écarts dans leurs pouvoirs rotatoires dans leur état naturel, ce qui au point de vue physiologique est certainement remarquable.

M. Béchamp ajoute à sa communication relative aux pouvoirs rotatoires des substances amorphes les résultats suivants :

Un échantillon de diastase de l'orge germée avait pour pouvoir rotatoire moléculaire relatif à la teinte sensible — $114^{\circ},4$. Après l'ébullition, la diastase ayant perdu toute activité transformatrice, le pouvoir rotatoire était devenu — $114^{\circ},1$, c'est-à-dire n'avait pas changé. La glycozymase de la levure de bière (invertine) est dextrogyre, son pouvoir rotatoire moléculaire $+41^{\circ}$ se retrouve sensiblement le même après l'ébullition, lorsque la solution a perdu toute activité intervertissante. Or l'activité transformatrice est incontestablement liée à la molécule chimique, et elle peut disparaître sans que le pouvoir rotatoire se perde.

M. MARIUS OTTO communique les résultats des expériences qu'il a effectuées avec son appareil à distillations fractionnées. Il a opéré sur des mélanges : 1^o de benzène et de toluène; 2^o d'alcool méthylique et d'acétone. Les proportions employées sont les mêmes que celles qui ont servi aux expériences de MM. Lebel et Henninger.

Voici les résultats obtenus :

1^o Distillation d'un mélange de 550 grammes de benzène et de 550 grammes de toluène.

TEMPÉRATURES LIMITES.	APPAREIL LEBEL-HENNINGER à 15 boules.	APPAREIL OTTO (M.) à 10 boules.
80-85°.....	421	467
85-105°.....	172	139
103-110°.....	476	477

2^o Distillation d'un mélange de 362 grammes d'alcool méthylique et de 181 grammes d'acétone :

TEMPÉRATURES LIMITES.	APPAREIL LEBEL-HENNINGER à 15 boules.	APPAREIL OTTO (M.) à 10 boules.
1 ^{re} distil- lation. { 56-58°.....	90	159
{ 58-62°,7.....	190	76
{ 62,7-66°,3.....	259	302
2 ^o distil- lation. { 56-58°.....	160	»
{ 58-62°,7.....	58	»
{ 62,7-66°,3.....	315	»
3 ^o distil- lation. { 56-58°.....	160	»
{ 58-64°.....	33	»
{ 61-66°3.....	337	»

Une seule opération ayant suffi pour obtenir une quantité d'acétone égale à celle que MM. Lebel et Henninger ont isolée après trois fractionnements méthodiques, l'auteur n'a pas poussé plus loin son expérience. Il se réserve du reste d'y revenir.

M. Otto insiste sur ce fait, que l'appareil qu'il a employé n'avait que dix plateaux, tandis que celui qui a servi aux expériences de MM. Lebel et Henninger en avait quinze. Ce fait est d'autant plus important à noter que, d'après MM. Lebel et Henninger, *le résultat obtenu est une fonction exponentielle du nombre des plateaux.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 95. — Sur le dosage de l'acide phosphorique ; par MM. M.-A. VILLIERS et Fr. BORG.

Les renseignements que l'on trouve dans les traités d'analyse et dans les nombreux mémoires qui ont été publiés sur le dosage de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque sont fort contradictoires.

D'après certains auteurs, la composition du précipité molybdique est variable, et l'on ne peut déduire par une pesée directe de ce précipité le poids d'acide phosphorique contenu dans l'essai. On doit donc le dissoudre dans l'ammoniaque et précipiter la liqueur ammoniacale par la mixture magnésienne, de manière à former du phosphate ammoniaco-magnésien. Suivant d'autres, la composition du précipité est constante, et ce dernier peut être pesé directement.

Nous avons essayé de préciser les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir des résultats exacts.

Nous avons fait usage du réactif de Sonnenschein et de Eggertz, préparé en dissolvant 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans de l'eau tiède, complétant un litre avec de l'eau froide et versant cette liqueur dans un litre d'acide azotique de densité 1,2.

1° Supposons d'abord l'absence complète de l'alumine et du fer : on ajoute un excès de réactif, environ 100 centimètres cubes pour 0^{sr},1 d'acide phosphorique (PO⁵). La précipitation doit être faite à froid au-dessous de 15° ; le précipité formé à une température plus

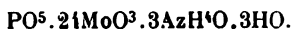
élevée est, en effet, très tenu et passe à travers les filtres. Il est bon aussi, pour que le précipité se dépose rapidement et se lave avec facilité, de ne pas mélanger de suite le réactif avec la liqueur, mais de faire couler le premier avec précaution sur les parois du vase renfermant la liqueur et de n'agiter le mélange qu'au bout de deux heures.

Dans une solution de phosphate de soude, la précipitation est complète, à froid, après quatre heures. En présence d'un grand nombre de sels, la précipitation est ralentie, mais elle devient complète après un contact plus prolongé à froid, ou après quatre heures de digestion vers 40°. L'influence des sels de potassium est de même ordre, et dans aucun cas, contrairement à ce qui a été dit, elle ne détermine une augmentation de poids du précipité par suite d'une substitution partielle du potassium à l'ammonium. Le ralentissement produit par ces sels est même très marqué.

Dans tous les cas, la précipitation peut être regardée comme complète, après une digestion de quatre heures, vers 40°, du mélange préparé à froid, ainsi que nous l'avons dit plus haut. On doit éviter de chauffer plus longtemps, une digestion plus prolongée ne pouvant être qu'une cause d'erreur, par suite d'une précipitation d'acide molybdique.

Le précipité est ensuite lavé, par décantation et filtration, avec de l'eau contenant un vingtième de son volume de réactif molybdique. Le lavage ne peut être fait au début avec de l'eau pure, car, dans ces conditions, le précipité passerait à travers le filtre. Quand le précipité est réuni sur le filtre, on lave avec de l'eau pure, en entraînant les parcelles adhérant au vase. On le dessèche ensuite avec le filtre, pendant six heures, dans un flacon à large ouverture que l'on a pesé en premier lieu avec le filtre vide après dessiccation, et l'on s'assure que le résultat obtenu dans une seconde pesée est identique.

Le phosphomolybdate d'ammoniaque obtenu dans ces conditions a une composition parfaitement déterminée et répondant à la formule



Une partie renferme 0,03728 d'acide phosphorique (PO^5) (1).

(1) Au-dessus de 100°, vers 150° il perd son eau de cristallisation qu'il absorbe de nouveau rapidement au contact de l'air. Du reste, on ne peut le chauffer à cette température dans un filtre sans que le papier ne commence à jaunir.

Voici les résultats obtenus pour le dosage de l'acide phosphorique dans une solution titrée de phosphate de soude :

Après 4 heures à froid.....	{	100.01 au lieu de 100	
— 24 heures à froid.....		99.97	—
— 2 heures à froid, puis 24 heures à 40°..	{	100.01	—
		99.959	—
— 2 heures à froid, puis 24 heures à 40°...	{	100.00	—
		99.95	—
		100.79	—

La même solution, en présence de 5 grammes d'azotate d'ammoniaque, a donné :

Après 4 heures à froid.....	98.52 au lieu de 100	
— 24 heures à froid.....	99.83	—
— 48 heures à froid.....	99.97	—
— 2 heures à froid, puis 4 heures à 40°...	99.97	—

En présence de 0^{gr},1 d'azotate de potasse :

Après 4 heures à froid.....	{	98.83 au lieu de 100	
		99.30	—

En présence de 1 gramme d'azotate de potasse :

Après 4 heures à froid.....	97.98	au lieu de 100
— 24 heures à froid.....	99.20	—
— 3 jours à froid.....	99.33	—
— 4 jours à froid.....	99.58	—
— 6 jours à froid.....	99.93	—
— 2 heures à froid, puis 4 heures à 42°... {	100.03	—
	100.13	—

En présence d'un très grand excès d'un mélange de sels de chaux, magnésie, manganèse, zinc, cuivre, plomb :

Après 4 heures à froid.....	99.01 au lieu de 100	
— 24 heures à froid.....	99.959	—
— 2 heures à froid, puis 4 heures à 40°...	99.98	—

Ainsi qu'on le voit, dans les conditions que nous avons définies, la précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque constitue une excellente méthode de dosage direct de cet acide, en l'absence d'alumine et de fer et en l'absence aussi d'acide silicique, de matières organiques telles que l'acide tartrique et des corps qui peuvent exercer une réduction de l'acide molybdique, tels que les iodures et les réducteurs divers. La précipitation sera

toujours complète après quatre heures de digestion à 40°, et le précipité ne renfermera pas d'excès d'acide molybdique, si cette digestion n'est pas prolongée davantage. Il est vrai que cette méthode comporte l'inconvénient qui résulte de l'emploi des filtres pesés ; mais cet inconvénient est très largement compensé par le poids moléculaire très élevé du phosphomolybdate d'ammoniaque.

2° En présence de l'*aluminium* et du *fer*, le phosphomolybdate peut renfermer une proportion notable de ces métaux. En réalité, si ces derniers sont en faible proportion, ainsi que cela a lieu dans des analyses de phosphates de chaux, de terres, d'engrais, etc., on obtiendra, dans les essais techniques, des résultats suffisamment approchés en dosant l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate, comme dans le cas précédent, dans la solution nitrique, après élimination de la silice, s'il y a lieu, et évaporation de la majeure partie de l'acide en excès.

Mais il n'en est plus de même en présence de grandes quantités de fer et d'aluminium. Ces métaux sont entraînés, dans ce cas, en quantité notable. Si le fer est abondant, sa présence dans le précipité est même indiquée par la coloration plus foncée de ce dernier. Nous avons trouvé (après 4 h. à froid), dans deux mélanges contenant de grandes proportions de fer et d'alumine, 102,48 et 103,64 au lieu de 100.

On ne peut donc ici peser le précipité directement ; si on le redissout dans l'ammoniaque et si l'on précipite la solution ammoniacale par la mixture magnésienne, ainsi qu'il est recommandé dans la plupart des traités d'analyse, le phosphate ammoniaco-magnésien renferme encore du fer et de l'alumine, et la pesée de ce dernier ne donne pas de résultats plus exacts. Nous avons ainsi trouvé 104,37 au lieu de 100.

On obtient, au contraire, des résultats très exacts de la manière suivante : on opère la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque et le lavage ainsi que dans le cas précédent, sans chercher à entraîner le précipité sur le filtre ; puis on dissout avec de l'ammoniaque la portion contenue dans le filtre, en faisant retomber la liqueur ammoniacale sur la portion principale du précipité ; enfin, après dissolution, on ajoute de l'acide tartrique. On peut ainsi acidifier la liqueur sans que le phosphomolybdate soit reprécipité. On alcalinise ensuite légèrement par un excès d'ammoniaque, et l'on dose l'acide phosphorique par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, comme à l'ordinaire. Le fer et l'alumine restent ainsi complètement dissous grâce à la présence de l'acide tartrique. Nous avons obtenu dans des liqueurs renfermant

de très grandes quantités de fer et d'alumine, 100,04 et 100,05 au lieu de 100.

On peut encore, mais d'une manière moins rigoureuse, reprécipiter le phosphomolybdate d'ammoniaque, en ajoutant de l'acide azotique dans la solution ammoniacale, d'après les indications de M. Carnot (*C. R.*, t. 186, p. 106). Nous avons ainsi obtenu 100,77 et 101,09 au lieu de 100 dans des liqueurs contenant de très grandes quantités de fer et d'alumine. Ce n'est probablement qu'après plusieurs précipitations successives que l'on obtient du phosphomolybdate d'ammoniaque tout à fait pur.

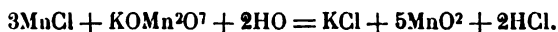
N° 96. — Observation sur le dosage du manganèse par le permanganate de potasse et sur les permanganates de manganèse de M. Antony Guyard (1); par M. Alex. GORGÉU.

M. Antony Guyard a publié en 1864 un travail sur *le dosage direct du manganèse* dans lequel se trouvent plusieurs affirmations très contestables, à mon avis, aussi bien en ce qui concerne le dosage du manganèse que lorsqu'il traite de sa séparation des autres métaux et bien plus encore dans la partie de son mémoire où il admet l'existence du manganate et du permanganate de manganèse.

J'essaierai d'exposer, aussi brièvement que possible, les faits qui m'ont amené à des conclusions bien éloignées de celles de M. Guyard.

Dosage du manganèse. — Le mode de dosage conseillé par M. Guyard consiste à verser une solution titrée de permanganate de potasse, jusqu'à coloration persistante de l'eau mère, dans la solution contenant le manganèse à l'état de chlorure neutre et portée à 80°.

La réaction sur laquelle repose ce procédé est exprimée par l'équation suivante :



M. Guyard, on le remarquera, opère donc au sein d'une liqueur rendue acide par les deux équivalents d'acide chlorhydrique mis en liberté.

La quantité de manganèse se déduit par un simple calcul du volume employé de la solution titrée de permanganate alcalin.

M. Guyard ne donne aucun résultat d'expériences analytiques ; on ne peut donc comparer les nombres obtenus, pour le manga-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1864, nouv. série, t. 4, p. 90.

nèse, par son procédé rapide, avec les chiffres auxquels conduisent les analyses faites par les méthodes ordinaires.

Je vais essayer en m'appuyant uniquement sur l'expérience de montrer quelle valeur il convient d'attribuer au mode de dosage proposé par M. Guyard.

Je me suis placé dans les conditions qu'il indique, c'est-à-dire en versant le permanganate dans la solution à peu près neutre de chlorure manganoux, maintenue à 80° et étendue de manière à ne contenir qu'un gramme de manganèse environ par litre.

Afin de vérifier l'exactitude du procédé, j'ai pris pour point de départ une liqueur titrée de chlorure manganoux faite avec de l'oxyde rouge très pur que l'on avait transformé en chlorure par dissolution dans l'acide chlorhydrique et évaporation à sec au bain-marie.

La solution de permanganate avait été préparée avec un sel très pur, de troisième cristallisation, et dont le titre avait été, de plus, vérifié au moyen de l'oxalate d'ammoniaque par le procédé Mohr.

Le fait le plus important observé à plusieurs reprises a été celui-ci : la détermination du manganèse dans un volume connu de la solution titrée de chlorure donne pour le métal, d'après le volume de permanganate versé, des chiffres trop faibles de 2 à 4 centièmes. Il est facile de s'assurer que cet écart considérable est dû, en partie du moins, à l'acidité de la liqueur mère ; il suffit en effet de décarter celle-ci, d'y ajouter du carbonate de chaux précipité et de constater qu'elle décolore, ainsi neutralisée, une quantité très notable de permanganate avec précipitation correspondante de suroxyde de manganèse.

Ce seul fait, bien facile cependant à observer, et qui a échappé à M. Guyard, prouve clairement que le procédé de titrage du manganèse par le permanganate ne peut donner de résultats exacts lorsqu'on verse la solution titrée de ce dernier sel dans la liqueur manganeeuse sans saturer l'acide.

M. Ed. Donath en 1881 (*D. ch. G.*, p. 982) a modifié fort heureusement le procédé de Guyard. Ce chimiste, après avoir dissout le composé manganésifère à analyser dans un volume d'eau connu évite l'action perturbatrice de l'acide en opérant de la manière suivante : Il conseille de verser, à l'aide d'une burette graduée, le sel de manganèse dans un volume donné de permanganate titré auquel il a ajouté un excès de carbonate de soude pur.

J'ai constaté que dans ces conditions les résultats pouvaient être très exacts à la condition d'opérer très lentement; j'ai trouvé

des nombres trop faibles de 0,5 à 1 centième en effectuant les dosages dans la condition de durée qu'exigent ordinairement les analyses par liqueurs titrées, je veux dire en une demi-heure.

On comprend que par le procédé modifié par M. Donath il puisse y avoir alors une certaine incertitude dans les résultats. Il arrive, en effet, que dans les procédés où la solution manganeeuse tombe dans le permanganate, le métal s'y trouvant momentanément en excès y produit d'abord un manganite de manganèse; cette combinaison s'oxyde rapidement tant que la liqueur mère est fortement oxydante, mais à mesure que la teinte rose diminue d'intensité, elle exige des agitations de plus en plus fréquentes pour sa transformation en acide manganoux pur.

J'ai essayé d'opérer par le procédé Guyard en ajoutant au chlorure de manganèse du carbonate de chaux précipité en léger excès avant d'y verser le permanganate; les résultats que j'ai ainsi obtenus ont été moins satisfaisants que ceux qui avaient été fournis en suivant la méthode de M. Donath. Cela devait être parce que le dépôt de suroxyde qui était alors produit en présence d'un excès de sel manganoux est d'abord et exclusivement un manganite de manganèse, $MnO \cdot 5MnO^2$, et que le composé ne se trouvant jamais en contact qu'avec une solution très faible de permanganate, exigeait pour être transformé en MnO^2 des agitations plus fréquentes et plus prolongées.

En résumé, je crois pouvoir conclure de mes recherches personnelles que le procédé de M. Donath est bien supérieur à celui de M. Guyard, mais qu'il ne donne des résultats exacts et constants qu'à la condition d'opérer très lentement et de multiplier les agitations à partir du moment où la teinte rose de la solution permanganique est très affaiblie.

M. Guyard consacre les quelques lignes suivantes à la « séparation du manganèse d'avec les alcalis, la chaux, etc., etc. » « La séparation du protoxyde de manganèse d'avec les oxydes sus-nommés s'effectue vite et bien au moyen du caméléon. On opère comme il a été dit plus haut (à l'occasion du dosage du manganèse), seulement on détruit le petit excès de caméléon au moyen de l'ammoniaque. On filtre, tout le manganèse resté sur le filtre. Si la liqueur normale n'était pas titrée, il suffit de calciner le précipité; les 3/5 de la quantité totale du manganèse représentent le manganèse que l'on a séparé. »

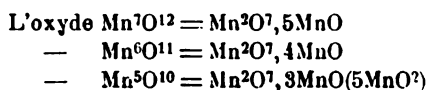
M. Guyard ne cite aucune analyse pour justifier ce mode de séparation.

Le permanganate de potasse est si peu apte à séparer le man-

ganèse des alcalis et à plus forte raison des oxydes terreux et autres, que le précipité produit par un excès de réactif dans un sel de manganèse pur retient déjà plusieurs centièmes d'alcalis combinés à l'acide manganoux. On peut juger par ce simple fait de la valeur que mérite le mode de séparation indiqué par M. Guyard et quelle confiance peut inspirer le chiffre du manganèse déduit des 3/5 du $MnO_4/3$ résultant de la calcination du soi-disant bi-oxyde pur recueilli et lavé.

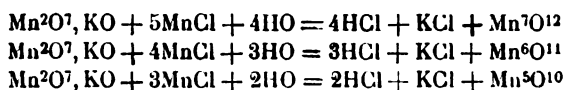
La partie du travail de M. A. Guyard consacré aux permanganates et aux manganates de manganèse a particulièrement attiré mon attention.

Les permanganates de manganèse, dit M. Guyard, sont au nombre de trois :



« Chacun d'eux prend naissance lorsqu'on mêle l'équivalent de permanganate alcalin à 5, 4, 3 équivalents d'un sel de protoxyde de manganèse. On peut préparer à froid les deux premiers ; le troisième ne prend naissance qu'à la température de 70 à 80°.

Je signalerai d'abord un fait auquel j'ai été surpris de voir M. Guyard n'attacher aucune importance, ce fait est que la production de ces prétendus permanganates est accompagnée de l'élimination de 4.3.2 équivalents d'acide chlorhydrique ainsi que l'expriment les équations suivantes :



Afin de me placer dans les conditions les plus favorables à l'hypothèse de M. Guyard, j'ai opéré la précipitation des 5.4.3 équivalents de sel de manganèse en versant le permanganate titré dans des liqueurs également titrées de chlorure neutre pur et étendues au point de ne contenir que 1 gramme de manganèse par litre.

Dans ces conditions voici les faits que l'on observe :

Au contact de cinq équivalents de chlorure de manganèse, un équivalent de permanganate est rapidement décoloré, mais tout le manganèse est loin d'être précipité, il faut ajouter encore près d'un demi-équivalent de permanganate pour amener la précipitation totale de ce métal soit qu'on opère à froid, soit qu'on agisse à 80° ; enfin même en opérant en présence d'une quantité de carbonate de

chaux, capable de saturer l'acide libre le permanganate décèle encore la présence des 14/100 du manganèse dans l'eau mère.

Au contact de quatre équivalents de chlorure la précipitation du manganèse au sein du mélange acide n'est pas complète à froid ou à chaud, 12/100 du métal restent dissous. Ce n'est qu'en opérant à 80° et en présence du carbonate calcaire que se produit le suroxyde Mn^6O^{11} .

Enfin la réaction d'un équivalent de caméléon sur trois de chlorure en liqueur acide ne produit de Mn^5O^{10} qu'à la double condition de neutraliser l'acide libre et d'agiter pendant très longtemps.

On le voit, le suroxyde Mn^7O^{12} ne prend jamais naissance même au sein d'un mélange constamment neutralisé et les deux autres ne peuvent être obtenus qu'à la condition de saturer l'acide libre dans les liqueurs mères.

Ces deux combinaisons peuvent-elles être considérées comme des permanganates tétra et tribasiques?

M. Guyard admet l'existence des permanganates de manganèse sans témoigner la moindre surprise de voir un corps aussi facilement réductible que l'acide permanganique et une base aussi oxydable que le protoxyde de manganèse se combiner sans se détruire mutuellement; il n'hésite pas davantage à prêter à l'acide permanganique, ordinairement monobasique, la propriété de donner naissance à des sels fortement basiques et cela quand même, pour les produire il doit dégager plusieurs équivalents des acides les plus énergiques. On doit donc s'attendre à voir M. Guyard appuyer ses affirmations sur des preuves décisives.

« Ces corps, dit M. Guyard, possèdent toutes les propriétés des oxydes de manganèse mais ils en ont de propres; ils sont d'un brun violacé, teinte veloutée assez riche... Chauffés au rouge à l'abri de l'air, ils donnent de l'oxyde Mn^3O^4 , mais cet oxyde est d'un beau jaune orangé... Calciné longtemps au rouge vif, ce dernier laisse un résidu de protoxyde presque pur... Les permanganates de manganèse se reconnaissent à ceci: Calcinés dans l'hydrogène il se produit d'abord un mélange de MnO et d'oxyde jaune Mn^3O^4 et ensuite tout se réduit à l'état de MnO . »

Parmi ces preuves je me permettrai de dire que celles qui touchent aux couleurs des soi-disants permanganates et de leurs produits de calcination sont bien légères: les suroxydes hydratés du manganèse peuvent présenter toutes les teintes depuis le jaune jusqu'au noir en passant par le brun et la couleur claire des Mn^3O^4 qu'ils fournissent dépend de leur état de division. Quant au Mn^3O^4 jaune orange, par exemple, il suffit de le presser fortement contre

les parois du creuset où il a pris naissance et de le recalculer au rouge vif pour lui donner une teinte rouge ou violette.

Au sujet de la propriété que posséderait le Mn^3O^4 jaune orange du permanganate, de laisser du MnO à la suite d'une calcination prolongée, je puis affirmer que cela est inexact. On ne produit jamais ainsi de protoxyde par l'action de la chaleur, celle du moins que peuvent produire les soufflets de forge, à moins d'opérer au sein d'une atmosphère réductrice.

Enfin, par rapport à la manière d'agir de l'hydrogène, on ne trouve, en vérité, rien de caractéristique dans le résultat de son action, tel que l'expose M. Guyard ; on ne voit même pas comment le gaz, agissant progressivement sur une combinaison du manganèse, riche en oxygène pourrait faire autrement que de donner naissance à un mélange de MnO et de Mn^3O^4 avant de produire le MnO pur.

Les faits sur lesquels s'appuie M. Guyard pour conclure à l'existence des permanganates de manganèse ont donc été observés d'une manière peu attentive et les raisons qu'il invoque pour prouver leur existence paraissent bien peu concluantes.

Comme dernier argument à opposer à l'hypothèse de M. Guyard, j'ajouterai que si l'on admettait encore, par exemple, que le produit de l'action de l'équivalent de $\text{Mn}^2\text{O}^7\text{KO}$ sur trois équivalents de sel manganoux fût un permanganate tribasique,



on serait conduit à admettre l'existence d'un permanganate treize fois basique. Je crois avoir démontré, en effet, que l'acide manganoux, produit comme le composé précédent, est susceptible au contact du MnO précipité d'absorber deux équivalents de MnO pour chaque équivalent de MnO^2 ; il s'en suivrait donc que le $\text{Mn}^5\text{O}^{10}(5\text{MnO}^2)$ ou $\text{Mn}^2\text{O}^7 3\text{MnO}$ deviendrait $\text{Mn}^2\text{O}^7 13\text{MnO}$.

Je dirai seulement peu de mots au sujet des manganates de manganèse : M. Guyard ne leur consacre que plusieurs lignes : « Ces corps sont au nombre de trois, l'oxyde $\text{Mn}^6\text{O}^8 = \text{MnO}^3 5\text{MnO}$; $\text{Mn}^5\text{O}^7 = \text{MnO}^2 4\text{MnO}$; $\text{Mn}^4\text{O}^6 = \text{MnO}^2 3\text{MnO}$... ils n'ont aucune propriété saillante... On les prépare en mélangeant l'équivalent de KOMnO^3 à 5.4.3 équivalents d'un sel de manganèse. » Comment opérer ce mélange ? M. Guyard n'en dit pas un mot. On sait cependant que le manganate alcalin n'est soluble que dans une solution assez concentrée de potasse et si l'on n'emploie pas le manganate ainsi dissous afin d'éviter l'action perturbatrice, on devra donc opérer directement et verser le manganate pulvérisé dans les solutions

manganeuses; mais alors on retombe dans une autre difficulté, à savoir, la décomposition au moins partielle du sel oxydant par l'eau de la solution avec laquelle on le met en contact.

Il m'a semblé inutile de refaire des expériences si incomplètement exposées et desquelles paraît avoir été déduite, sans aucune preuve à l'appui, l'existence des manganates de manganèses basiques.

**N° 97. — Sur les oxydes de manganèse naturels (2^{me} partie).
Polianites et pyrolusites; par M. A. GORGEU.**

Dans cette seconde partie du travail général, que j'ai entrepris afin de déterminer la composition exacte des suroxydes de manganèse naturels, on trouvera l'exposé des résultats obtenus avec les bioxydes connus sous les noms de *Polianite* et de *Pyrolusite*.

Je me suis appliqué dans leur analyse à doser aussi exactement que possible tous les éléments essentiels ou accidentels contenus dans ces minerais, autant pour m'assurer, d'après la somme des nombres obtenus, que rien de notable n'était passé inaperçu, que pour recueillir toutes les indications qui pouvaient être utiles à la détermination des conditions dans lesquelles ces minerais ont pris naissance.

Cette recherche assez longue et minutieuse a rarement été entreprise et surtout étendue par le même auteur à une série d'échantillons de pyrolusites de provenances très diverses. Quant à la polianite on a dû se contenter de l'analyse de celle de Platten (en Bohême), la seule, à peu près, que l'on puisse trouver à l'état cristallisé dans le commerce ou dans les collections.

Description des minerais analysés.

Pyrolusite de Giessen A (Hesse-Darmstadt). — Mélange de cristaux aciculaires radiés et de cristaux prismatiques. Dureté 2,5 à 3.

Pyrolusite de Giessen B. — En cristaux aciculaires radiés. Dureté 2,5 à 3.

Ces deux échantillons contenaient un peu de gangue argileuse jaunâtre et quelques taches brunes, gangue et parties brunes que l'on a évitées en prenant les moyennes destinées aux analyses.

Pyrolusite de Platten (Bohême). — Fragment formé par une couche de cristaux prismatiques reposant sur un oxyde de manganèse noir et pulvérulent que l'on a éliminé le mieux possible en choisissant les cristaux à analyser. Dureté 2,5 à 3.

Pyrolusite de Volo, près de Salonique (Turquie d'Europe). — Echantillon à structure lamellaire et très brillant, renfermant des géodes de cristaux prismatiques. La moyenne a été prise parmi les cristaux les plus nets et en évitant les petites veines de psilomélane qui pénètrent la masse du minerai. Dureté 3,5.

Pyrolusite de Horhausen [Duché de Nassau (Prusse)]. — Bloc formé par une succession de couches cristallisées présentant des duretés comprises entre 5 et 7 et sans mélange de gangue. C'est avec les groupes de cristaux les plus nets, sans distinction de dureté que l'on a composé la moyenne à analyser.

Pyrolusite d'Andrinople (en Roumélie, Turquie d'Europe). — Masse grenue constituée par une série de couches grises et brillantes, sans cristaux distincts et séparées par des couches brunes sans éclat. Les couches brillantes sont uniformément imprégnées de carbonate de chaux cristallisé, à la manière du sable dans certains grès. On a destiné à l'analyse la partie la plus pure des bandes douées de l'éclat métallique. Dureté 4 à 5.

Pyrolusite d'Ilmenau (Thuringe). — Gros bloc homogène, sec, cassant, doué de peu d'éclat et dont la texture lamellaire et tordue rappelle certains schistes. Dureté 3,5. Ainsi qu'on pourra s'en assurer en consultant les résultats de son analyse, ce minerai de manganèse ne peut être considéré comme une espèce pure ; il tient à la fois des pyrolusites par sa richesse en bioxyde, 85 centièmes, et des psilomélanes ou des Wads par les proportions importantes de baryte, d'alcalis et d'oxyde manganeux, ensemble 13 centièmes, qui s'y trouvent combinés à l'acide manganeux.

Polianites de Platten (Bohême), 1 et 2. — L'échantillon n° 1 affecte la forme de rognons radiés ou lamellaires, présentant l'éclat de l'acier et reposant sur du quartz. Dans le n° 2, les cristaux sont plus distincts, l'éclat est le même, la gangue est également quartzeuse et dans tous deux on observe de minces couches de pyrolusite qu'il a été facile d'éviter en faisant le tri des grains destinés aux analyses. Dureté 6,5 pour les deux.

L'analyse proprement dite a été effectuée sur 1 gramme au moins de substance, ordinairement 2 grammes et quelquefois 4 grammes ; le dosage de l'oxygène a été opéré sur 0^{sr},500 et celui de l'acide phosphorique sur 0^{sr},5 ou 1 gramme.

Les moyennes finement pulvérisées n'ont pas été soumises à d'autre dessiccation que celle résultant d'une exposition suffisamment prolongée au contact de l'air.

Je n'exposerai pas ici le mode d'analyse auquel j'ai eu recours et me contenterai de renvoyer à une publication antérieure où il a été

Tableau des analyses.

PYROLUSITES.									
POLIANITES DE PLATTEN.		GIESSEN.		PLATTEN.	VOLO.	MORHAUSEN.	ANDRINOPLÉ.		ILMENAU.
N° 1.	N° 2.	A.	B.				Brûlé.	Sans Co^2CaO .	
Gangue.....	0.25	0.90	0.55	0.30	1.00	0.30	0.55	0.90	0.10
PbO^2	traces	0.10	0.05	0.05	0.30	0.45	0.15	0.25	0.05
AsO^3	"	"	"	traces	traces	traces	traces	"	"
SO^3	0.30	"	"	0.10	0.10	traces	traces	traces	0.05
CO^2	0.10	traces	"	0.10	"	"	16.65	"	"
FeO^2 , AlO^2	0.35	"	"	0.30	0.30	0.40	"	"	traces
CaO	0.25	0.30	0.30	0.25	0.30	0.30	21.40	0.30	0.50
MgO	0.05	0.05	0.05	0.10	0.30	traces	0.15	0.25	0.10
BaO	traces	0.95	0.40	"	0.70	"	0.40	0.60	4.10
KO ; NaO	"	0.10	0.30	0.05	0.30	0.10	0.15	0.25	3.00
PbO ; CuO	0.05	0.60	0.50	0.10	0.10	0.15	0.20	0.50	1.10
MnO	80.35	78.30	79.05	80.25	77.90	78.25	48.30	77.60	73.70
O	17.75	17.40	17.60	17.90	17.40	17.60	10.85	17.50	15.50
H_2O	0.35	1.70	1.35	0.75	1.50	2.65	1.35	2.15	1.70
	100.00	100.30	100.05	100.15	100.00	99.90	100.15	100.30	99.90
Oxygène dans sur- oxyde seul.....	18.09	18.30	18.31	18.24	18.26	18.36	18.39	18.39	17.28
Teneur en MnO^2 cor- respondante.....	98.64	98.97	99.00	99.18	99.30	99.83	100.00	100.00	94.50
Densité.....	5.03	4.96	4.98	5.10	4.80	4.75	"	"	"

décrit (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 3, p. 248). Je dirai seulement comment on a évalué les proportions d'acide phosphorique contenue dans les suroxydes naturels. On a dissous 0^{gr},5 à 1 gramme de bioxyde dans l'acide chlorhydrique pur, puis évaporé presque à sec de manière à chasser la plus grande partie de l'acide libre sans décomposer le perchlorure de fer. Le résidu a été traité par 1 à 2 centimètres cubes d'eau; cette solution filtrée, puis additionnée d'un grand excès de la solution molybdique, employée dans ces sortes de recherches, a été portée à 40° et abandonnée à un repos de vingt-quatre heures. Après ce temps on s'est contenté pour la détermination de l'acide phosphorique, de comparer le volume du précipité jaune à ceux des dépôts formés au moyen de quantités connues 0,5, 1, 2, etc., milligrammes d'acide phosphorique par traitées par le même excès de solution molybdique. On s'était assuré que dans ces conditions, c'est-à-dire au sein du chlorure de manganèse assez concentré et acidulé, l'acide arsénique n'était pas précipité, fût-il même en proportion bien supérieure à celle de l'acide phosphorique contenu dans les oxydes naturels et que la présence des sels manganoux n'exerçait aucune influence nuisible sur la sensibilité du réactif employé pour déceler la présence de l'acide phosphorique.

Les petites quantités d'acide sulfurique trouvées ont été déterminées dans la solution chlorhydrique des oxydes exempts de baryte et dans l'eau qui avait servi à traiter à plusieurs reprises les échantillons, finement pulvérisés, des minerais qui renfermaient une quantité notable de cette base.

Tous les oxydes naturels examinés ont été soumis à l'action du bisulfate de potasse fondu; on n'a constaté dans aucun d'eux la présence de l'acide fluorhydrique et seulement celle d'une trace d'acide chlorhydrique.

Enfin on s'est assuré que les échantillons analysés étaient exempts de zinc.

L'examen des résultats analytiques contenus dans le tableau précédent prouve que les impuretés qui sont associées au suroxyde de manganèse dans les pyrolusites de provenances très différentes et dans les polianites de Platten sont toujours les mêmes; on les rencontre en quantités peu notables dans les pyrolusites et à peu près négligeables dans les polianites.

La teneur en acide manganoux pur, abstraction faite des impuretés, comprise entre 98 et 100 centièmes dans les échantillons cristallisés de bioxydes naturels, démontre que le suroxyde de manganèse constituant les pyrolusites et les polianites présente

une composition constante, bien définie, et correspondant à la formule MnO^2 (1). Dans les polianites seules le bioxyde est réellement anhydre.

Les densités ont été prises par la méthode du flacon et ordinairement à plusieurs reprises sur chaque échantillon. Le chiffre moyen de ces déterminations a été seul inscrit au bas des analyses.

Parmi les corps étrangers que renferment les suroxydes de manganèse naturels l'acide phosphorique a été de ma part l'objet d'une étude particulière, malgré les faibles proportions sous lesquelles il s'y présente.

Cet acide n'est pas enlevé aux bioxydes à la suite de plusieurs traitements à l'acide sulfurique étendu ou à l'acide azotique concentré bouillant; il ne s'y trouve donc pas à l'état de phosphate calcaire ou manganoux. La présence de cet acide dans les suroxydes exempts de peroxyde de fer prouve que, dans ces cas au moins, l'acide phosphorique est combiné à l'acide manganoux. Les cristaux, triés avec soin, renferment au moins autant d'acide phosphorique que les échantillons pris dans la masse des minerais; on a constaté de plus que les divers suroxydes phosphorés, employés sous forme de grains uniformes, traités à chaud par l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution de 25, 50 et 90 centièmes des suroxydes, laissaient des résidus contenant encore de l'acide phosphorique. Il paraît bien résulter de ces dernières observations que cette combinaison des deux acides, manganoux et phosphorique, n'est pas superficielle et remonte au moment de la formation des minerais de manganèse.

A l'appui de cette conclusion, je dirai que des suroxydes de manganèse anhydres ou hydratés produits au sein d'un milieu liquide renfermant de l'acide phosphorique en petite quantité, retiennent une forte proportion de cet acide et ne le cèdent ensuite qu'en partie lorsqu'on les traite par des liqueurs fortement acidulées.

Propriétés des bioxydes de manganèse naturels.

La densité des polianites, ne contenant que des traces d'eau et 1 centième d'impuretés, est comprise entre 5,03 et 5,08; celle de la polianite pure et anhydre obtenue artificiellement est comprise

(1) Les analyses 2.3.4.5 de pyrolusites et de polianites citées dans Dana, 5^e édition, conduisent à cette même conclusion, mais après correction de plusieurs chiffres d'après ceux que donne Rivot (*Docimasie*, t. 3, p. 286).

entre 5 et 5,07. La densité de la pyrolusite peut atteindre ces chiffres dans les variétés qui sont le moins hydratées, 7 millièmes d'eau, mais elle peut descendre à 4,96 et 4,75 dans celles qui renferment 1,70 et 2,50 d'eau. On l'a trouvée réduite à 4,64 dans un très bel échantillon de Platten reçu de l'École des mines; mais l'analyse y a décélé 4 centièmes de gangue dont la présence n'avait pu être soupçonnée, à la simple vue, dans les beaux cristaux qui constituaient le fragment de cette pyrolusite mis à notre disposition.

Les pyrolusites ne perdent dans le vide qu'une partie de l'eau qu'ils contiennent, un tiers environ, et encore autant vers 280°.

La température de décomposition des bioxydes naturels est la même que celle des bioxydes artificiels hydratés ou anhydres; elle est supérieure à 460°.

Lorsqu'on attaque les bioxydes naturels par l'acide chlorhydrique de manière à ne les dissoudre que partiellement, on constate que dans le résidu de ce traitement la composition du suroxyde qu'il renferme est encore représentée par la formule MnO^2 ; la quantité des bases étrangères seule a diminué.

L'acide azotique concentré, le même acide étendu de quatre volumes d'eau, tous deux bouillants, au contact des bioxydes les plus purs, leur enlèvent toujours une très petite quantité de manganèse; cet effet est dû sans doute à une décomposition plus ou moins notable de l'acide azotique et à une réduction opérée par les produits de cette décomposition sur le bioxyde.

Les bioxydes naturels, surtout les polianites, de même que les bioxydes anhydres artificiels, n'exercent aucune action acide sur les papiers réactifs et ne neutralisent pas de quantités notables d'alcalis; il n'en faudrait cependant pas conclure que ces corps dussent être classés parmi les oxydes indifférents. Je crois, en effet, avoir prouvé dans un travail sur l'*Acide manganoux* (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 4, p. 16), que ces bioxydes, mis en suspension dans l'eau, sont susceptibles de se combiner à froid et mieux encore à chaud avec le protoxyde de manganèse hydraté. Il se forme ainsi des manganites qui peuvent renfermer jusqu'à 1 équiv. 4/10 de protoxyde de manganèse pour un équivalent d'acide manganoux, manganites dans lesquels la tendance à produire le composé saturé $MnO^2 \cdot 2 MnO$ est seulement combattue par l'insuffisance de division des bioxydes soumis à l'expérience.

J'ajouterai, en terminant, que parmi les différents modes de préparation du bioxyde de manganèse il n'en est encore que deux qui aient permis de le reproduire cristallisé sous les deux formes qu'il

présente dans la nature : le grillage lent de l'*acordèse* ou *manganite* (MnO_2 , MnO , HO) de 275° à 310° qui donne naissance à la pyrolusite (*Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 49, p. 758) et la décomposition de l'azotate manganoux effectuée lentement de 150 à 160° , qui reproduit la polianite (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 4, p. 16.) Les acides manganoux obtenus par tous les autres procédés sont amorphes ou seulement cristallins, retiennent toujours au moins 4 centièmes d'eau, rougissent le papier bleu de tournesol et neutralisent une certaine quantité de bases solubles.

N° 98. — Action absorbante du coton sur les solutions étendues de sublimé; par M. Léo VIGNON.

Par l'étude thermochimique des textiles (*Bull. Soc. Chim.*, 1890, t. 3, p. 405 à 851), j'ai montré que les fibres animales possédaient des fonctions chimiques nettes, basiques et acides, tandis que les fibres végétales manifestaient des fonctions chimiques faibles et notamment, pas de fonctions basiques.

L'étude spéciale du coton (*Bull. Soc. Chim.*, 1890, t. 3, p. 851; t. 5, p. 472), m'a permis de constater que le coton blanchi dégagait plus de chaleur avec les alcalis que le coton non blanchi, ce fait devant être attribué à la formation d'oxycellulose pendant les opérations du blanchiment.

Le coton doit être considéré, au point de vue chimique, comme un acide faible dont la fonction chimique augmente d'intensité avec la proportion d'oxycellulose qu'il renferme.

Ces résultats ont été appliqués à l'étude des phénomènes de teinture (*Bull. Soc. Chim.*, 1891, t. 5, p. 557).

Par une déduction logique, j'ai eu l'idée de les étendre à l'action absorbante du coton sur les solutions diluées de sublimé. On sait que cette question, indépendamment de son intérêt théorique, est importante par ses applications, puisque qu'elle a trait à la préparation de divers matériaux de pansement au moyen du sublimé.

Voici la description et les résultats de mes expériences :

I. — Je suis parti d'une solution de sublimé au millième, obtenue en dissolvant à froid 1 gramme de chlorure mercurique pur (HgCl_2) en poudre dans un litre d'eau distillée.

II. — D'autre part, le coton ayant servi aux expériences était du coton en bourre traité de la façon suivante : 10 grammes de ce coton ont été immergés dans un litre d'une solution alcaline renfermant 1 0/0 NaOH . On a fait bouillir le mélange pendant un quart d'heure, puis le coton a été essoré et lavé complètement à

P'eau. Ce traitement a été répété trois fois. Le coton a été ensuite soumis, à froid, à l'action d'une solution limpide de chlorure de chaux de densité 1,007, pendant une heure, finalement on l'a essoré, rincé complètement à l'eau distillée et séché à la température ordinaire.

III. — 9^{gr},37 de ce coton sec ont été immergés pendant 7 heures, à la température ambiante (15°) dans 200 centimètres cubes d'une solution de sublimé au millième. Le coton a été ensuite retiré et essoré ; il pesait alors 29^{gr},4. J'ai examiné comparativement :

a. La solution initiale de sublimé (200°°) ;

b. La solution de sublimé ayant baigné le coton, son volume étant réduit par l'absorption du coton de 200 centimètres cubes à 180 centimètres cubes.

Dans ces deux solutions j'ai dosé, par pesées sur filtres tarés, l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent (AgCl), le mercure à l'état de sulfure de mercure (HgS), en opérant pour chaque dosage sur 50 centimètres cubes de solution.

On a trouvé que la solution ayant baigné le coton, par rapport à la solution initiale, avait conservé la même proportion d'acide chlorhydrique, mais qu'elle s'était appauvrie en mercure.

La fixation sur le coton, déduite par différence, était :

Acide chlorhydrique....	0,005	correspondant à	0,020	HgCl ²
Mercure	0,027	—	0,037	—

La fixation du mercure par le coton a donc été de près du double de la quantité correspondant à l'acide chlorhydrique dans le composé HgCl².

Une série d'expériences a confirmé ces résultats :

a. 10 grammes coton blanchi, immergés pendant 6 heures dans 200 centimètres cubes d'une solution aqueuse de sublimé au millième, ont fixé :

HCl	0,005	correspondant à	0,020	Hg. Cl ²
Hg	0,020	—	0,035	—

b. 10 grammes coton blanchi, immergés pendant 48 heures dans 200 centimètres cubes d'une solution aqueuse de sublimé au millième, ont fixé :

HCl	0,005	correspondant à	0,020	Hg. Cl ²
Hg	0,045	—	0,061	—

c. 10 grammes coton blanchi, immergés pendant 48 heures dans

100 centimètres cubes d'une solution aqueuse de sublimé au centième, ont fixé :

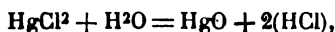
HCl	0,050	correspondant à	0,200	Hg. Cl ²
Hg	0,340	—	0,460	—

d. 10 grammes coton blanchi, immergés pendant 72 heures dans 200 centimètres cubes de solution de 1 gramme HgCl² dans 1 litre d'alcool éthylique à 93°, ont fixé :

HCl	0,005	correspondant à	0,020	Hg. Cl ²
Hg	0,034	—	0,046	—

Il résulte de ces faits que le coton enlève le mercure aux solutions étendues de sublimé.

Dans de pareilles solutions, le coton semble dissocier le sublimé, suivant l'équation :



Le coton se combinant à l'oxyde mercurique, en vertu de sa fonction acide, tandis qu'il s'imprègne simplement d'acide chlorhydrique sans contracter de combinaison.

Nous nous proposons d'examiner si le mercure se fixe sur la cellulose à l'état d'oxyde ou d'oxychlorure et si une partie du mercure ainsi fixé passe à l'état de sous-chlorure.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquées.)

N° 99. — Dosage du mercure dans les solutions étendues de sublimé ; par M. Léo VIGNON.

En étudiant l'action absorbante du coton sur les solutions étendues de chlorure mercurique (voir la note précédente), j'ai été amené à rechercher une méthode de dosage du mercure applicable aux solutions très étendues.

Le dosage du mercure par pesées, à l'état de sulfure HgS, s'applique sans difficulté aux solutions de sublimé au millième.

On prend, par exemple, 50 centimètres cubes de solution de sublimé au millième, on les additionne de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, à 22°, et de 10 centimètres cubes de solution saturée et claire d'hydrogène sulfuré.

On obtient un précipité jaune, devenant rapidement noir : on filtre sur un filtre préalablement pesé au 1/10 de milligramme. Le précipité est lavé, séché et pesé. Il est utile d'opérer comparative-

ment avec un filtre témoin, sur lequel on filtre un mélange de 50 centimètres cubes d'eau distillée, 5 centimètres cubes HCl et 10 centimètres cubes H²S, qu'on lave comme le précédent.

La pesée de ce filtre témoin, de mêmes dimensions et de même papier que le filtre contenant le sulfure de mercure, donne parfois un petit coefficient de correction permettant de déterminer avec plus d'exactitude le poids du sulfure de mercure.

Le sulfure de mercure se formant rapidement, pouvant être filtré et lavé avec facilité, quelques heures suffisent pour exécuter le dosage. Une solution, renfermant 1 gramme HgCl² par litre, a donné, dans trois dosages successifs, des poids de sulfure correspondant à 0^{sr},97, 1^{sr},01, 0^{sr},98 HgCl².

Le dosage du mercure dans les solutions de sublimé au dix-millième ne pourrait s'exécuter par pesées, avec quelque certitude, qu'en opérant au moins sur 500 centimètres cubes de liqueur, ce qui serait long et non exempt d'erreurs.

J'ai trouvé que, dans de pareilles solutions et dans des solutions beaucoup plus étendues, le mercure pouvait être dosé colorimétriquement d'après l'intensité de la teinte brune que donne le sulfure de mercure HgS qui, dans certaines conditions, reste dissous.

Voici les expériences qui justifient l'emploi de cette méthode :

a. On a préparé une solution fraîche de sublimé au dix-millième, en amenant à 1 litre, avec de l'eau distillée, 10 centimètres cubes de sublimé au centième (10^{sr} HgCl² par litre).

Puis, dans trois éprouvettes bouchées à l'émeri, de 100 centimètres cubes, graduées en centimètres cubes, de diamètres étroits et autant que possible égaux, on a placé :

1....	5 ^{cc} sublimé au dix-mill.	+ 10 ^{cc} sol. H ² S	+ 15 ^{cc} eau dist.	= 30 ^{cc}
2....	10	"	+ 20	" = 30
3....	20	"	+ 10	" = 30

Après agitation, on observe une coloration instantanée : 1 est brun, 2 brun plus foncé que 1, et 3 brun plus foncé que 2. On a amené l'égalité des colorations par addition d'eau distillée dans les éprouvettes en prenant 1 pour type. Ce résultat correspond aux volumes :

1..	30 ^{cc}
2..	60
3..	120

Les volumes sont donc dans le rapport des teneurs en Hg.

b. J'ai recherché la limite de sensibilité de la réaction en pre-

nant pour point de départ une solution de HgCl_2 au dix-millième, fraîchement préparée (A).

1....	100 ^{cc}	A +	0 ^{cc}	eau dist.	+ 20 ^{cc}	sol. H_2S =	120 ^{cc}	sol. au 12 mill.	
2. ...	50,0	A +	50	"	+	"	=	"	24 "
3....	25,0	A +	75	"	+	"	=	"	48 "
4....	15,5	A +	84,5	"	+	"	=	"	77 "
5....	12,5	A +	87,5	"	+	"	=	"	90 "
6....	10,0	A +	90	"	+	"	=	"	95 "
7....	5,0	A +	95	"	+	"	=	"	240 "
8....	0,0	A +	100	"	+	"	=	"	0 "

Les colorations sont régulièrement décroissantes ; le type 7 diffère nettement du type 8. On décèle donc ainsi le mercure dans une solution au deux cent quarante millième, renfermant par litre 42 décimilligrammes de HgCl_2 et pour 10 centimètres cubes 0^{mg},042.

c. On a fait une nouvelle série :

1....	100 ^{cc}	A +	0 ^{cc}	eau dist.	+ 10 ^{cc}	H_2S =	110 ^{cc}	sol. au 11 mill.	HgCl_2
2....	50	A +	50	"	+	"	=	"	22 " "
3....	40	A +	60	"	+	"	=	"	27 " "
4....	30	A +	70	"	+	"	=	"	37 " "
5....	20	A +	80	"	+	"	=	"	55 " "
6....	10	A +	90	"	+	"	=	"	111 " "
7....	5	A +	95	"	+	"	=	"	220 " "
8....	0	A +	100	"	+	"	=	"	0 " "

Les teintes sont décroissantes de 1 à 8 ; les différences sont sensibles d'un terme à l'autre.

La méthode permet donc de déceler et de doser dans une certaine mesure le mercure, dans les solutions de sublimé qui en renferment 1 trois cent millième $\left(\frac{1}{240,000} \times \frac{\text{HgCl}_2}{\text{Hg}}\right)$: les résultats de la série c donnent la mesure de l'approximation.

Dans une prochaine communication, je me propose d'appliquer ces résultats au dosage du mercure fixé par le coton préalablement immergé dans les solutions étendues de sublimé.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 100. — Action du coton sur le sublimé absorbé en solutions étendues ; par M. Léo VIGNON.

J'ai constaté que le mercure qu'absorbe le coton (voir la note précédente, n° 98), par immersion dans les solutions étendues de sublimé, affecte trois états distincts :

1° Une partie est soluble dans l'eau froide ;

2° Une partie est soluble dans l'eau acidulée froide (10 0/0 HCl à 22°);

3° Une partie peut être dissoute par les solutions aqueuses de chlorure de sodium (10 0/0 NaCl) à l'ébullition.

Il est facile de mettre ces faits en évidence.

a. On fait macérer 10 grammes de coton avec 100 centimètres cubes d'eau distillée, pendant douze heures, à la température ordinaire. Par comparaison colorimétrique avec une solution type de sublimé au dix-millième sous l'action de l'hydrogène sulfuré, on dose le mercure ainsi dissous. Il est abandonné par le coton à l'eau de macération sous forme de chlorure mercurique HgCl_2 ; on constate, en effet, que l'eau renferme un excès d'HCl par rapport à Hg, ce qui exclut la présence d'oxychlorures.

b. Le coton, précédemment traité, est rincé complètement à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus aucune trace de mercure; puis, après l'avoir essoré et pesé, on le fait macérer avec un certain volume d'acide chlorhydrique étendu (10 0/0 HCl à 22°, exempt de chlore), de telle sorte qu'il soit en présence de 100 centimètres cubes de liquide. Après douze heures de contact, on dose Hg colorimétriquement avec un type de sublimé au vingt-millième renfermant 10 0/0 HCl à 22°. Cette comparaison colorimétrique doit s'effectuer rapidement, HgS se précipitant facilement en présence d'HCl. Le mercure que l'on dose ainsi se trouvait sur le coton sous forme d'oxyde HgO .

c. Le coton est lavé ensuite à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il ne renferme plus d'acide chlorhydrique; on l'essore et on le pèse, puis il est mélangé avec 1 volume de solution de chlorure de sodium à 10 0/0, tel que le coton soit au contact de 100 centimètres cubes de liquide; on porte à l'ébullition quelques minutes et l'on abandonne douze heures au refroidissement dans une étuve vers 25 à 30°. Dans cette solution enfin, on dose Hg colorimétriquement par H_2S , en procédant par comparaison avec un type de sublimé au dix-millième renfermant 10 0/0 NaCl. Le mercure trouvé correspond au calomel Hg_2Cl_2 .

Trois échantillons de coton, préparés par immersion dans une solution aqueuse de sublimé au millième, puis séchés à la température ordinaire vingt jours après leur préparation, cédaient aux dissolvants :

	I.	II.	III.
Hg à l'état de sublimé HgCl_2	22 0/0	26 0/0	28 0/0
— d'oxyde HgO	70	65	59
— de calomel Hg_2Cl_2	8	9	13
Total.....	100	100	100

Trois échantillons de coton préparés comme les précédents, conservés vingt jours à la température ordinaire, puis chauffés quinze heures à l'étuve à une température de 60°, cédaient aux dissolvants :

	I.	II.	III.
Hg à l'état de sublimé.....	12 %	21 %	22 %
— d'oxyde.....	50	57	25
— de calomel.....	38	22	53
Total.....	100	100	100

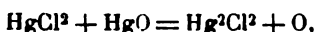
Le chlorure et l'oxyde mercurique ont diminué, tandis que le calomel a augmenté.

Ces expériences, rapprochées de nos résultats antérieurs, nous autorisent à formuler les conclusions suivantes :

1° Le coton blanchi, plongé dans des solutions étendues de sublimé, fixe de l'oxyde mercurique en excès par rapport à l'acide chlorhydrique. La fixation peut dépasser 3(HgO) pour 2(HCl).

2° Ce coton, séché à la température ordinaire, puis immergé dans l'eau au bout de quelques jours, ne cède qu'une partie de son mercure à l'état de sublimé HgCl_2 , et de l'acide chlorhydrique HCl ; il conserve de l'oxyde mercurique HgO et du chlorure mercurieux Hg_2Cl_2 .

Il est probable que le calomel s'est formé par la réaction



l'oxygène étant absorbé par la cellulose qui se transforme en oxy-cellulose.

3° Par l'action d'une température de 60° pendant quelques heures, le chlorure et l'oxyde mercurique diminuent et la proportion de calomel augmente. Cette action est assimilable à celle que doit exercer le temps, agissant avec une vitesse moindre, à la température ordinaire.

De ces faits découlent un certain nombre de déductions utiles à connaître pour la préparation des matériaux de pansement au moyen du sublimé.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 101. — Sur les synthèses au chlorure d'aluminium ;
par M. P. GENVRESSE.

Les savants qui ont voulu préparer le propylbenzène normal avec le chlorure de propyle normal et le benzène en présence du chlorure d'aluminium ont obtenu le dérivé isopropylique et seulement celui-ci. M. Kekulé ayant montré qu'en présence du chlorure d'aluminium le chlorure de propyle se transforme en chlorure

d'isopropyle, on expliquait le résultat précédent, en admettant qu'en présence du chlorure d'aluminium le chlorure de propyle $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{Cl}$ perd d'abord de l'acide chlorhydrique pour se convertir en propylène $\text{CH}^3\text{-CH=CH}^2$ qui, se combinant avec l'acide chlorhydrique, donne du chlorure d'isopropyle $\text{CH}^3\text{-CHCl-CH}^3$, et ce serait ce dernier seulement qui réagirait sur le benzène, cette réaction n'étant toujours possible qu'en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai montré (*Bull. de la Soc. chem.*, 3^e série, t. 9) qu'en traitant le bromure de propyle normal par le toluène en présence du chlorure d'aluminium, on obtient à la fois deux propyltoluènes normaux et deux isopropyltoluènes. Ce fait étant en contradiction avec les idées admises, j'ai pensé qu'il serait intéressant de vérifier si l'on n'obtiendrait pas des résultats analogues en substituant le benzène au toluène; avec le benzène, du reste, les résultats sont d'ordinaire plus nets qu'avec le toluène.

Je demanderai la permission d'entrer dans quelques détails sur la marche que j'ai suivie; car je crois que les conditions de l'expérience ont une grande influence sur ses résultats.

Le bromure de propyle dont je me suis servi a été préparé avec l'alcool propylique normal, le phosphore rouge et le brome, d'après la méthode générale de préparation des bromures alcooliques.

J'ai mis dans un ballon contenant 700 grammes de benzène cristallisable et exempt de thiophène 40 grammes de chlorure d'aluminium; un réfrigérant ascendant était adapté à l'appareil; lorsque le benzène est entré en ébullition, j'ai ajouté peu à peu 500 grammes de bromure de propyle normal; l'opération a duré deux heures; du benzène et du bromure de propyle étaient entraînés par l'acide chlorhydrique qui se dégageait.

Le produit de la réaction a été traité par l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium, décanté et desséché sur le chlorure de calcium. Je l'ai ensuite soumis à la distillation fractionnée avec l'appareil de MM. Le Bel et Henninger; je me suis servi d'un tube à cinq boules. Ce qui passait de 148 à 153°, de 153 à 157°, de 157 à 162° a été mis à part.

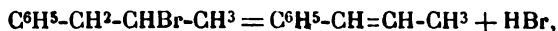
J'ai soumis ces diverses portions à une nouvelle distillation toujours avec le même appareil. J'ai obtenu :

50 ^{gr} de produit passant de.....	151 à 152°5
50 — —	153 à 154
60 — —	154 à 156
40 — —	157 à 158

La hauteur barométrique ramenée à zéro était de 759 millimètres. Or la température d'ébullition de l'isopropylbenzène est de 152°,5, et celle du propylbenzène normal de 157°.

Si, par analogie avec ce qui se passe pour le toluène, il se formait en même temps de l'isopropylbenzène et du propylbenzène normal, ce qui distillait de 151 à 152°,5 devait être surtout de l'isopropylbenzène, et ce qui passait 157 à 158° du propylbenzène normal, et les portions intermédiaires un mélange des deux produits.

Pour m'en assurer, je les ai traités par le brome, suivant la méthode indiquée par M. Radziszewski (*J.*, 1874, p. 393). Ce savant, en faisant arriver de la vapeur de brome dans du propylbenzène normal, chauffé de 150 à 160°, a obtenu du propylbenzène monobromé dans la chaîne latérale et qui se décompose sous l'influence de la chaleur en allylbenzène et en acide bromhydrique d'après l'équation



et une telle réaction est impossible avec l'isopropylbenzène. J'ai traité 36 grammes de propylbenzène, bouillant de 157 à 158° par 50 grammes de brome : le propylbenzène était chauffé vers 150° et le brome arrivait goutte à goutte dans le liquide par un entonnoir à brome ; j'ai continué à chauffer, après que tout le brôme eut été ajouté, jusqu'à ce qu'il ne se dégagât plus sensiblement d'acide bromhydrique, et j'ai ensuite distillé ; ce qui passait de 165 à 180° a été mis de côté et soumis à une nouvelle distillation ; presque tout a distillé de 172 à 175° ; or c'est là la température d'ébullition de l'allylbenzène.

Pour avoir plus de certitude, et comme suivant les auteurs la température d'ébullition indiquée pour l'allylbenzène est différente, je l'ai étendue d'éther absolu, et j'y ai ajouté du brome, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de décoloration. Pendant la durée de l'opération, il n'y a pas eu de dégagement d'acide bromhydrique.

Le tout a été ensuite distillé dans le vide sous une pression de 90 millimètres ; ce qui a passé vers 180° n'a pas tardé à cristalliser, et les cristaux, exprimés entre des doubles de papier, ont fondu à 65° ; or c'est bien la température de fusion de l'allylbenzène bibromé.

Dans l'opération précédente, il s'est donc formé du propylbenzène normal.

J'ai traité de même 36 grammes du produit bouillant de 151 à 152°,5 ; l'opération terminée, à peine quelques gouttes ont dis-

tillé de 164 à 180° : presque tout passait à une température beaucoup plus élevée.

Il résulte de ce qui précède que, dans les synthèses au chlorure d'aluminium, on peut obtenir à la fois le composé normal et le composé iso. Il paraît vraisemblable que la formation du premier doit être favorisée par l'emploi d'une quantité relativement faible du chlorure d'aluminium ; la transformation en isopropyle étant ainsi moins rapide.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 102. — Sur la cause de la variation du pouvoir rotatoire dans certaines dissolutions de corps optiquement actifs, avec le temps et avec la dilution, et sur le pouvoir rotatoire des substances actuellement amorphes ; par M. A. BÉCHAMP.

De récentes discussions à la Société chimique, il m'a paru résulter que M. Wyruboff admet que le pouvoir rotatoire est invariablement lié à la forme et à la constitution cristalline des corps qui le possèdent, et j'ai cru comprendre, en outre, que ces corps persistent invariables, dans une circonstance donnée, avec leur composition en totalité dans leurs dissolutions aqueuses, même avec leur eau de cristallisation. Or, dans une des dernières séances, un de nos confrères a fait remarquer qu'il existe des substances amorphes, c'est-à-dire incristallisables qui, pourtant, sont douées du pouvoir rotatoire. C'est à propos de cette remarque que j'ai demandé la parole.

Il convient de tenir grand compte des idées si nettement exprimées par M. Wyruboff, car il existe certainement des corps en lesquels le pouvoir rotatoire est lié à la constitution cristalline exclusivement. C'est pourquoi il convient de poser la question suivante :

Existe-t-il des substances sinon incristallisables, naturellement et absolument, du moins nous apparaissant actuellement comme telles, c'est-à-dire amorphes et pourtant actives ?

Pour ma part, je l'avoue, je crois à l'existence de corps naturellement amorphes et néanmoins actifs ; à la fin de ma communication, j'essaierai de me faire comprendre.

Mais on peut admettre que nous ne connaissons et ne parlons de corps amorphes que parce que nous ne savons pas faire cristalliser ceux que nous tenons pour tels.

C'est parce que, dans ces termes, la discussion n'aboutirait pas, n'ayant aucun moyen actuel de trancher le différend, que j'ai cher-

ché dans une autre direction la preuve qu'il existe des substances réellement amorphes et optiquement actives.

Eh bien, il m'a semblé que l'on pourrait résoudre la difficulté, si l'on parvenait à démontrer que le même corps peut se présenter à nous sous deux états moléculaires assez dissemblables et assez stables, l'un cristallisé, l'autre incristallisable, doués tous les deux du pouvoir rotatoire, pour que l'on ne pût pas se méprendre sur le sens de l'interprétation du phénomène.

Alors, si cela était démontré, s'il était prouvé que le même corps peut exister dans de telles conditions, l'un étant l'isomère ou le polymère de l'autre, on pourrait dire que l'état amorphe est l'état sous lequel nous connaissons certains corps, leur état cristallisé étant encore inconnu.

La démonstration, je me propose de la déduire d'une expérience déjà ancienne, laquelle avait été destinée à résoudre un autre problème de statique moléculaire ; elle en paraîtra, sans doute, d'autant plus significative.

Il s'agissait d'expliquer le phénomène dit *birotatoire* du glucose cristallisé dissous dans l'eau.

Sur le pouvoir birotatoire du glucose cristallisé. — Il y longtemps, Dubrunfaut observa (1) que le glucose cristallisé, tel qu'on le connaissait alors, c'est-à-dire *mamelonné*, étant dissous dans l'eau, possède un pouvoir rotatoire, variable avec le temps, d'une certaine grandeur au début et, à la fin de la variation, un pouvoir rotatoire moindre devenu constant. Le rapport entre les pouvoirs observés, Dubrunfaut l'exprima par la fraction $\frac{66}{35}$. Plus tard, il crut pouvoir assurer que le pouvoir rotatoire initial était double du pouvoir final. Quoi qu'il en soit, le célèbre savant conclut de ses observations que le glucose constitue une substance birotatoire, le pouvoir rotatoire variant entre les deux limites sans changement dans la composition de la substance active. Et cette manière de voir est adoptée dans un traité de chimie encore assez récent : « Le glucose récemment cristallisé, y est-il dit, offre un pouvoir rotatoire double de $\alpha_p = +48^\circ$ qui diminue peu à peu, de façon à devenir $+48^\circ$. » Tel est l'état de la science : on admet que le même corps cristallisé peut posséder deux pouvoirs rotatoires, et, d'après la citation, que cette propriété réside dans le corps cristallisé même.

Je n'ai pas pu admettre que, dans les mêmes conditions maté-

(1) *Comptes rendus*, t. 23; 1846.

rielles et de température, le même corps puisse posséder un double pouvoir rotatoire. J'ai donc cherché à expliquer les faits singuliers observés par Dubrunfaut ; voici à quelle occasion :

A propos de recherches sur la saccharification de la fécule, en tentant d'obtenir le glucose cristallisé autrement qu'en mamelons, j'en séparais constamment une substance amorphe, insoluble dans l'alcool à 93° centigrades, ne subissant pas la fermentation alcoolique par la levure de bière, bref, une dextrine d'un pouvoir rotatoire de

$$[\alpha]_D = +125^\circ.$$

Or, celle-ci étant nettement séparée, la solution alcoolique fournit peu à peu le glucose cristallisé, non plus en mamelons, mais en houppes de cristaux présentant des facettes très nettes (1).

C'est de glucose cristallisé ainsi obtenu dont je me suis servi pour vérifier l'observation de Dubrunfaut. J'ai, naturellement, trouvé que la solution variait de pouvoir rotatoire avec le temps, pour aboutir à un pouvoir rotatoire invariable, bien plus petit que celui du début, mais sans jamais observer un pouvoir initial aussi grand que celui observé par Dubrunfaut, même lorsque l'observation était faite dans le délai le plus court après la dissolution opérée, ce qui sera expliqué plus loin.

Voici, comme exemple, l'une de mes déterminations du pouvoir rotatoire initial et final d'un échantillon de glucose cristallisé très pur.

Le glucose cristallisé étant $C^6H^{12}O^6, H^2O$, la mesure de la rotation étant faite dans le temps le plus court possible après la dissolution, le calcul du pouvoir rotatoire initial rapporté à la composition exprimée par la formule, a donné :

$$[\alpha]_D = +96^\circ,4.$$

Après environ 24 heures, la rotation étant devenue constante, le calcul du pouvoir rotatoire final, rapporté à la même composition, a donné :

$$[\alpha]_D = +52^\circ,01.$$

Le rapport entre ces deux nombres est sensiblement $\frac{24}{13}$, bien différent du rapport trouvé par Dubrunfaut.

Mais, c'est évident, au lieu de calculer ces pouvoirs rotatoires en les rapportant au poids du glucose hydraté employé dans l'expé-

(1) Voir pour les détails : *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. 48, p. 499; 1856.

rence, on peut les calculer en les rapportant au poids du glucose anhydre que contient ce poids; or, dans cette hypothèse, le pouvoir initial devient :

$$[\alpha]_i = +106^{\circ},04,$$

et le pouvoir final :

$$[\alpha]_f = +57^{\circ},23.$$

Ce calcul, je l'ai fait en vertu de l'hypothèse que la variation était due à la dissociation, à la déshydratation de l'hydrate cristallisé au sein de la dissolution aqueuse, de telle façon que le pouvoir rotatoire final serait celui du produit de la dissociation ou déshydratation achevée, c'est-à-dire du glucose $C^6H^{12}O^6$.

Pour vérifier l'hypothèse, un poids déterminé du même glucose cristallisé a été déshydraté et desséché à 100° , circonstance où il subit la fusion, en s'assurant que le poids du glucose anhydre était bien celui que la théorie et le calcul exigeaient. Or, ce glucose, dissous dans l'eau, donna immédiatement, sans aucune variation, le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_f = +57^{\circ},6.$$

Et on arrive au même résultat en évaporant la dissolution du glucose cristallisé après que la rotation est devenue constante : le résidu complètement desséché fournit une dissolution qui ne varie pas et qui donne le même pouvoir $+57^{\circ}$.

Mais si le glucose anhydre, après la variation, a invariablement pour pouvoir rotatoire un nombre très voisin de $+57^{\circ}$, on n'obtient jamais, quelque célérité qu'on mette à faire l'observation, pour le glucose cristallisé hydraté, le pouvoir $+106^{\circ}$, mais un nombre plus ou moins voisin de $+96^{\circ}$. Il faut donc conclure que le pouvoir rotatoire observé au début de la dissolution est bien celui du glucose cristallisé, $C^6H^{12}O^6, H^2O$, tandis que le pouvoir final est celui du glucose $C^6H^{12}O^6$, provenant de celui-là par déshydratation au sein de l'eau.

Dubrunfaut, il est vrai, avait obtenu un nombre plus grand que $+96^{\circ}$ pour le pouvoir rotatoire du glucose cristallisé, au début de la dissolution; il croyait même que ce pouvoir était double du pouvoir final. La différence entre mes résultats et les siens s'explique par le fait qu'il a fait ses observations sur le glucose cristallisé en mamelons, lequel contenait certainement plus ou moins de la dextrose dont le pouvoir rotatoire est $+125^{\circ}$.

En résumé, j'ai admis que le pouvoir rotatoire initial le plus élevé, celui du moment le plus rapproché de la dissolution, était

celui de l'hydrate cristallisé ; que le pouvoir rotatoire, le moindre, celui de la fin de la variation, était celui du glucose non cristallisé, amorphe et déshydraté. En conséquence, je conclusais que la variation du pouvoir rotatoire avec le temps, la température ne variant guère, pour passer par degrés successifs à un pouvoir final invariable, était la preuve d'une déshydratation par dissociation au sein de l'eau, et que les pouvoirs rotatoires intermédiaires étaient ceux des mélanges du glucose cristallisé non encore dissocié et du glucose anhydre résultant de la dissociation achevée.

Le glucose cristallisé n'est donc point birotatoire, puisque l'un des pouvoirs appartient à un corps défini qui est $C^6H^{12}O^6, H^2O$, et l'autre au corps défini $C^6H^{12}O^6$, que l'on peut séparer de la dissolution, non pas cristallisé, mais à l'état naturellement amorphe, lequel redissous dans l'eau, dans les mêmes conditions, donne immédiatement, sans variation, le pouvoir final de $+57^\circ$. Or, si cette dissolution du glucose actuellement amorphe est active, à quoi cela tient-il ? On ne peut pas dire que c'est parce que ce glucose s'est transformé en glucose cristallisé au moment de la dissolution, car s'il en était ainsi on observerait nécessairement une rotation variable.

Mais voici une autre preuve que cette manière d'interpréter les faits est la véritable.

Dubrunfaut, qui avait formellement exprimé l'idée que le glucose cristallisé est *birotatoire*, admettait que la dissolution dans l'eau avait pour effet de le modifier en le faisant devenir *monorotatoire*. Naturellement, il repoussa mon explication ; il objecta que, dans mon expérience de déshydratation à 100° , le glucose cristallisé avait subi la fusion et affirma que « soit que la fusion ait été faite avec ou sans perte d'eau d'hydratation, la rotation du glucose dissous devient invariable et donne immédiatement le pouvoir rotatoire le plus faible (1) ».

J'ai alors étudié les conditions de la déshydratation du glucose cristallisé sans dissolution ni fusion préalables. Voici ce que j'ai observé :

Le glucose cristallisé, même celui qui a été séché dans le vide sec, subit déjà un commencement de fusion à 70° et la fusion complète peut avoir lieu entre 90 et 100° . J'ai supposé que déjà vers cette température le glucose $C^6H^{12}O^6, H^2O$ perdait de l'eau et que le glucose déshydraté fondait dans son eau de cristallisation. Alors j'ai tenté d'éviter la fusion en opérant la déshydratation au-

(2) *Comptes rendus*, t. 42, p. 740.

dessous de 70° en éliminant l'eau à mesure par un courant d'air sec. A 50° , le glucose cristallisé ne perd pas d'eau dans ces conditions, mais vers 60° , sans atteindre cette température, la déshydratation commence et, peu à peu, très lentement, on peut chauffer plus fort sans que la fusion se produise ; si bien que la molécule d'eau d'hydratation étant enlevée, le glucose déshydraté de cette manière ne fond plus à 100° . Or, le produit ainsi obtenu étant dissous dans l'eau et immédiatement observé donne le pouvoir élevé et on observe que ce pouvoir varie aussi avec le temps pour aboutir au même pouvoir rotatoire de $+57^{\circ}$ (1).

Il existe donc un autre état moléculaire du glucose anhydre qui est singulièrement intéressant, puisqu'il permettrait de dire, avec Dubrunfaut, qu'en lui le pouvoir birotatoire subsiste.

Pour montrer en quoi la conservation de la propriété dite birotatoire prouve le bien fondé de l'interprétation de la première expérience, commençons par mettre en parallèle les autres propriétés des deux états moléculaires des deux glucoses anhydres.

Le glucose déshydraté *avec fusion*, ou celui que l'on isole de la dissolution après la variation achevée, est fusible à 100° . Il constitue une masse réellement amorphe, molle, qui absorbe l'eau de l'air humide : il est en quelque sorte déliquescent, et la masse qui a absorbé l'eau reste longtemps sans cristalliser, même lorsqu'on y ajoute une amorce d'hydrate cristallisé, ce qui démontre qu'il ne s'agissait pas d'un phénomène de sursaturation.

Le glucose déshydraté *sans fusion* ne fond pas à 100° . Il constitue un corps dur, qui a conservé l'apparence cristalline, métamorphique du glucose hydraté. Exposé à l'air humide, il en absorbe l'eau sans se liquéfier, et, je m'en suis assuré directement, la quantité d'eau absorbée est celle qui le reconstitue à l'état de $C^6H^{12}O^6.H^2O$. Bien plus, si à un certain poids on ajoute la quantité proportionnelle d'eau qui le reconstitue hydrate, la combinaison a lieu immédiatement avec dégagement de chaleur. J'ai même déterminé avec l'appareil de Favre la quantité de chaleur dégagée.

Les choses étant telles, il faut conclure qu'il existe réellement deux états moléculaires très distincts du même glucose anhydre, issus tous les deux de l'hydrate cristallisé, deux véritables isomères, l'un pouvant être un polymère de l'autre, différant non seulement par leurs pouvoirs rotatoires actuels, mais par l'ensemble de leurs autres propriétés, la solubilité, notamment, de celui qui est amorphe et fusible à 100° étant indéfinie ; celle de l'autre étant

(1) Voir pour les détails : *Comptes rendus*, t. 118, p. 640 et 896 ; 1886.

limitée par l'état d'hydrate cristallisé qu'il reconstitue aussitôt au sein de l'eau.

Et ne peut-on pas dire qu'au moment où le glucose amorphe, à solubilité indéfinie, prend une molécule d'eau pour cristalliser, sa propre molécule subit, par un mouvement intérieur semblable à celui qui change l'acide cyanique en cyamélide ou l'iodure rouge de mercure en iodure jaune, un changement qui le rend apte à contracter la combinaison ? De même qu'au moment où l'hydrate cristallisé se dissocie par la fusion à 100° ou au sein de l'eau avec le temps, il se produit un changement inverse d'où résulte le glucose amorphe incapable de se combiner à l'eau ?

Quoi qu'il en soit de ces conjectures, il semble clairement ressortir de ces expériences trois choses également dignes de remarque :

D'abord le fait de la dissociation de l'hydrate cristallisé du glucose de fécule soit par la fusion à 100°, soit au sein de sa dissolution, ce qui fournit l'explication du phénomène de la variation du pouvoir rotatoire du glucose cristallisé dissous dans l'eau.

Ensuite le fait de la non existence de corps dits *birotatoires* semblables au glucose hydraté cristallisé : celui-ci étant *monorotatoire*, comme le glucose amorphe résultant de la dissociation ; la variation observée par Dubrunfaut n'étant que la conséquence de la déshydratation par dissociation.

Enfin le fait de l'existence de deux états moléculaires distincts du glucose anhydre de fécule.

Or, le glucose hydraté cristallisé, le glucose anhydre non fusible à 100° qui se combine immédiatement et directement à l'eau avec dégagement de chaleur, et le glucose amorphe fusible à 100° incapable de se combiner à l'eau, sont également doués du pouvoir rotatoire ; le pouvoir des deux premiers aboutissant, dans leur dissolution aqueuse, au pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = +57^\circ,$$

du glucose amorphe après la variation.

Il me paraît donc démontré :

1° Qu'il existe des corps actuellement amorphes qui persistent dans cet état dans les dissolutions aqueuses et qui, pourtant, sont doués du pouvoir rotatoire ;

2° Que l'activité optique n'est pas nécessairement liée à la constitution cristalline des corps qui la possèdent ;

3° Qu'un corps actuellement cristallisé ne persiste pas nécessairement dans cet état, même avec sa composition actuelle, dans sa

dissolution aqueuse, puisque non seulement le glucose hydraté cristallisé s'y dissocie, mais le glucose anhydre de sa molécule s'y modifie.

Ces faits étant constants, il me semble qu'il est maintenant possible de défluir rigoureusement ce qu'il faut entendre par corps incristallisables ou amorphes en chimie organique.

Puisqu'il existe certainement deux états moléculaires distincts du glucose anhydre, dont l'un est certainement incristallisable à l'état hydraté et l'autre cristallisable à cet état, il en résulte qu'on peut soutenir que, en général, un corps peut exister, libre, au moins sous deux modifications moléculaires distinctes :

L'une, aisément cristallisable, soit en s'hydratant ou ne s'hydratant pas ;

L'autre, amorphe, réellement et actuellement incristallisable ou cristallisant difficilement, soit avec sa composition actuelle dans des conditions encore inconnues, soit en s'hydratant ou en contractant quelque autre combinaison.

Bref, les corps que l'on n'a jamais pu faire cristalliser et que l'on considère comme *amorphes* seraient, individuellement, la modification moléculaire actuellement incristallisable dont la modification cristallisable correspondante serait encore inconnue.

C'est dans ce sens que je suis porté à croire que la foule des corps réputés amorphes, la cellulose, la matière amylacée, l'inuline, la gomme arabique et leurs dérivés ou certains produits de leurs transformations, les matières albuminoïdes en général, en y comprenant les corps collagènes, que j'ai étudiés et dont l'étude m'occupe encore, sont précisément les exemples nombreux des corps dont nous ne connaissons encore que l'état moléculaire amorphe.

Voyons donc si, dans les corps amorphes, le pouvoir rotatoire s'y manifeste avec d'autres caractères que dans les corps cristallisés.

Je remarque d'abord que si le glucose hydraté cristallisé se dissocie dans sa dissolution aqueuse, le glucosate de chlorure de sodium s'y dissocie pareillement et que, dans les deux cas, le pouvoir rotatoire du glucose résultant de la dissociation est le même, $+57^{\circ}$, que celui du glucose amorphe.

J'ai d'abord étudié le pouvoir rotatoire de la fécule et des diverses modifications moléculaires qu'elle peut subir ou des combinaisons qu'elle peut contracter.

Du pouvoir rotatoire de la fécule et de ses modifications moléculaires. Dissociation du féculate de potasse dans sa dissolution

aqueuse avec la dilution. — Il existe au moins cinq modifications moléculaires de la fécule : α , β , γ , δ , ϵ (1). Les trois premières modifications sont insolubles, mais peuvent être transitoirement solubles ; la modification γ est plus insoluble que les précédentes et elle n'est pas colorable en bleu par l'iode, mais elle est colorable en bleu par un artifice. La modification δ est soluble dans l'eau à 60-80°, et la solution convenablement concentrée la laisse déposer, cristalliser, en quelque sorte, sous la forme de fines granulations qui ressemblent à l'inuline ; mais une fois dissoute à l'aide de la chaleur, la dissolution subsiste assez longtemps, de façon qu'il est très facile d'en déterminer le pouvoir rotatoire. Quant à la modification ϵ , c'est celle que j'ai appelée *fécule soluble*, car elle se dissout à froid dans l'eau presque en toutes proportions. J'ajoute que toutes sont amorphes dans le sens cristallographique.

Le pouvoir rotatoire moyen des deux modifications solubles δ et ϵ est

$$[\alpha]_D = +212^\circ.$$

Cela posé, je suppose qu'il s'agisse de déterminer le pouvoir rotatoire de la fécule naturelle, dont l'insolubilité est absolue. Pour cela, la fécule pure, réduite en empois, a été traitée par la potasse caustique, molécule à molécule. En chauffant à 100°, aussi longtemps qu'il est nécessaire, le mélange se liquéfie, et, sans qu'il se forme une trace de dextrine, contrairement à ce que l'on a dit, la solution étendue d'eau s'obtient aisément limpide.

Soit une telle solution, contenant sous le volume v la quantité p de fécule, et l'observation polarimétrique étant faite dans un tube de longueur l , calculons le pouvoir rotatoire de la fécule en supposant que la potasse et l'eau n'interviennent que comme dissolvant dans le volume v . Alors ajoutons, à un volume donné de la solution, des quantités croissantes d'eau et calculons de même, pour chaque dilution, le pouvoir rotatoire correspondant de la fécule, ainsi qu'on le voit dans le tableau suivant :

Sol. init....	$\alpha_D = +14,11$;	$v = 10^{\text{cc}}$;	$p = 0,3716^{\text{gr}}$;	$l = 2$;	$[\alpha]_D = +188,3$
1 ^{re} dilution.	$\alpha_D = +11,83$;	$v = 10$;	$p = 0,3122$;	$l = 2$;	$[\alpha]_D = +189,16$
2 ^e " . . .	$= +10,9$;	"	$= 0,28096$;	"	$= +191,0$
3 ^e " . . .	$= +9,7$;	"	$= 0,24975$;	"	$= +191,2$
4 ^e " . . .	$= +8,69$;	"	$= 0,22136$;	"	$= +196,3$
5 ^e " . . .	$= +7,6$;	"	$= 0,18433$;	"	$= +206,1$
6 ^e " . . .	$= +7,05$;	"	$= 0,1703$;	"	$= +207,0$
7 ^e " . . .	$= +6,21$;	"	$= 0,1492$;	"	$= +208,1$

(1) A. BÉCHAMP, Recherches sur les modifications moléculaires ou états

Il est évident que le pouvoir rotatoire de la solution initiale ainsi calculé est purement arbitraire et qu'il serait bien moindre si on le calculait en prenant pour p le poids du féculate de potasse et non celui de la fécule que, par hypothèse, il contient ; mais le tableau ne révèle pas moins le fait de la dissociation avec la dilution, en montrant que les pouvoirs rotatoires intermédiaires entre le premier et le dernier sont ceux de mélanges de féculate non dissocié et de fécule devenue libre, puisque le pouvoir rotatoire s'élève constamment avec la dilution, ce que la courbe manifesterait, tendant sans cesse vers le pouvoir rotatoire de la fécule non combinée ; de façon qu'à la fin les choses se passent comme s'il n'existait plus dans la liqueur que de la fécule libre et de la potasse également libre. En effet, les volumes successifs contenant de moins en moins de matière amylacée, la rotation observée ne diminue pas proportionnellement à la diminution de cette matière, et les pouvoirs rotatoires s'élèvent comme si la potasse de la combinaison disparaissait. Eh bien, voici une expérience confirmative de l'interprétation :

En effet, soit une solution de fécule potassique semblable à la précédente, préparée dans les mêmes conditions, elle a donné :

$$\alpha_j = + 9^{\circ}, 12; \nu = 78^{\circ}; p = 1^{\text{er}}, 866; l = 2; [\alpha]_j = + 190^{\circ}, 6.$$

Un certain volume de cette solution a été exactement doublé en la saturant par de l'acide acétique étendu, de façon que la liqueur devint franchement acide ; trouvé :

$$\alpha_j = + 5^{\circ}, 1; \nu = 156^{\circ}; p = 1^{\text{er}}, 866; l = 2; [\alpha]_j = + 213^{\circ},$$

c'est-à-dire que l'on obtient le pouvoir rotatoire de la fécule soluble en solution aqueuse.

Et quelle que soit la modification moléculaire considérée, on trouve que sa solution potassique se dissocie par la dilution en même temps que le pouvoir rotatoire tend vers celui de la fécule soluble. Or, toutes les modifications sont amorphes, sauf la modification δ , qui se dépose de ses dissolutions à l'état de fines granulations, comme par une sorte de cristallisation.

Mais la fécule peut se combiner avec l'acide nitrique et produire deux dérivés, la fécule mononitrique et la dinitrique, offrant chacune deux modifications moléculaires. Eh bien, ces dérivés sont également amorphes et actifs, avec cette particularité qu'étant

isallotropiques de la matière amylacée (*Bulletin de la Société industrielle du nord de la France*, 1884).

insolubles dans l'eau, ils donnent, en solution dans leurs dissolvants appropriés, des pouvoirs rotatoires proportionnels à la quantité virtuelle de matière amylacée que chaque combinaison contient ; de façon que par le calcul on retombe sensiblement sur le pouvoir rotatoire de la fécule, ce qui démontre la conservation de la molécule virtuelle de celle-ci (1).

Voici maintenant un exemple tiré d'une substance amorphe inactive.

Du pouvoir rotatoire manifesté dans la cellulose du coton. — Lorsque j'eus réussi à obtenir la modification soluble de la fécule, j'ai tenté de préparer la *cellulose soluble*. Or, à ma grande surprise, il se trouva qu'elle était inactive (2). Je voulus démontrer pour la cellulose, comme pour la fécule j'avais démontré que l'activité appartient à la matière amylacée insoluble, que l'inactivité appartenait au co'on insoluble lui-même. Voici comment :

Le coton purifié se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant, après une première transformation de ses fibres en une matière muqueuse, pour former une solution incolore qu'on obtient aisément limpide en la filtrant sur l'amiant. La dissolution a été trouvée inactive dans tous les états de concentration. C'est bien la cellulose insoluble qui est inactive dans ce dissolvant : en effet, si l'on opère assez rapidement en ajoutant une grande quantité d'eau à la liqueur, on en précipite la totalité de la cellulose en un précipité blanc parfaitement insoluble, et cette cellulose desséchée possède, comme le coton, la propriété de se colorer en bleu par l'iode en présence de l'acide sulfurique, ainsi que le fait aussi le coton soluble lui-même après sa dessiccation.

Mais, chose très digne d'attention, la solution chlorhydrique, abandonnée à elle-même, manifeste peu à peu la propriété de dévier vers la droite, et à la fin l'eau n'en précipite plus rien. Voilà donc que la matière amorphe, inactive dans son état soluble comme dans l'insoluble, devient active, et elle le devient soit qu'elle produise la *liquidextrine* amorphe et incristallisable, soit qu'elle produise le glucose amorphe et cristallisable de cellulose. Et j'ajoute que tous les produits de la transformation sont dextrogyres, de telle façon que la cellulose du coton devient active sans être racémique, car à aucun moment je n'ai pu saisir un terme lévogyre.

La cellulose et la fécule, l'une et l'autre actuellement amorphes, peuvent donc produire des termes de transformation également

(1)

(2) *Comptes rendus*, t. 99, p. 1027.

amorphes et incristallisables et, à la fin, un glucose amorphe cristallisable à l'état d'hydrate.

Mais voici un corps cristallisé qui peut produire un corps actuellement amorphe.

De la visqueuse produite par le sucre de canne. — Dans certaines fermentations visqueuses, le saccharose produit une substance absolument amorphe que j'ai appelée visqueuse $C^6H^{10}O^5$. Comme la fécule, elle peut donner des produits de transformation semblables aux dextrines, toutes amorphes, et un glucose unique, amorphe aussi, mais cristallisable à l'état d'hydrate. Or, le sucre de canne, dont le pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_D = +73^\circ,$$

donne près de la moitié de son poids de visqueuse, dont le pouvoir rotatoire, à la température de 20° , est près de trois fois plus grand, savoir :

$$[\alpha]_D = +224^\circ.$$

Et la visqueuse provient bien du sucre de canne, car ni le sucre interverti, ni le glucose, ni la lévulose ne la produisent (1).

Les corps dont il vient d'être question sont de constitution chimique relativement simple, moins compliquée, par exemple, que certains alcaloïdes cristallisés et actifs, tels que la quinine, la morphine, la strychnine, etc. En voici maintenant dont la complication est plus grande et qui conduisent aux mêmes conclusions.

Du pouvoir rotatoire dans les matières albuminoïdes. — Les matières albuminoïdes, en général, sont regardées comme les matières amorphes typiques; on a même proposé de les reléguer dans la physiologie comme n'étant pas du domaine de la chimie, mais des débris d'organes. J'en ai fait l'étude attentive, et, en m'aidant de leur activité optique, j'en ai distingué un grand nombre d'espèces absolument irréductibles les unes aux autres (2). Elles sont lévogyres, soit celles qui sont naturellement solubles, comme les albumines et les zymases, soit les naturellement insolubles dans leurs dissolvants appropriés; en effet, jusqu'ici je n'ai trouvé qu'une seule exception: la zythozymaze (zymase de la levûre de bière), qui est bien de nature albuminoïde, est dextrogyre. J'ajoute que ces matières, considérées comme étant des albuminoïdes

(1) *Comptes rendus*, t. 93, p. 78.

(2) Mémoire sur les matières albuminoïdes (*Recueil des savants étrangers*, t. 28, n° 3).

proprement dits, ont un pouvoir rotatoire qui varie peu avec la température.

Mais il existe un groupe de substances que, pendant longtemps, on a considéré à part, les *collagènes*, comme n'étant point albuminoïdes. Je les ai rangés dans la même classe de corps, car comme eux ils donnent de l'urée par oxydation, de la leucine, du glyco-colle, etc., dans d'autres réactions. Or, les *collagènes* sont aussi des corps amorphes, mais de constitution qui paraît plus simple et qui se distinguent, au point de vue optique, des autres albuminoïdes par un caractère très tranché : leur pouvoir rotatoire varie énormément avec la température, cette variabilité se retrouvant jusque dans les produits de leurs transformations même digestives.

Du pouvoir rotatoire dans les matières collagènes. — J'ai étudié plus particulièrement l'osséine et la gélatine, la cartilagine et la chondrine. Je ne donnerai que les résultats, renvoyant pour le détail au mémoire sur les matières albuminoïdes.

Osséine. — J'ai réussi à transformer l'osséine d'os de mouton en un produit soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et en un produit soluble dans l'eau, très différent de la gélatine, lequel est à l'osséine ce que le ligneux soluble est au coton et que je regarde comme étant l'*osséine soluble*.

Osséine dissoute dans l'acide chlorhydrique :

$$\alpha_j = -4^{\circ},94; \nu = 20^{\circ}\text{c}; p = 0^{\text{sr}},12; l = 2; [\alpha]_j = -411^{\circ},6, \text{ pour } t = 14^{\circ}.$$

Mais c'est là le pouvoir rotatoire d'une combinaison chlorhydrique.

Osséine soluble dans l'eau :

$$\alpha_j = -5^{\circ},88; \nu = 10^{\circ}\text{c}; p = 0^{\text{sr}},081; l = 2; [\alpha]_j = -359^{\circ},8, \text{ pour } t = 11^{\circ}.$$

Voici maintenant pour la variation du pouvoir rotatoire avec la température :

$$\nu = 10^{\circ}\text{c}; p = 0^{\text{sr}},066. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t = 14-15^{\circ}; \alpha_j = -4^{\circ},44; l = 2; [\alpha]_j = -336^{\circ} \\ \text{Pour } t = 30^{\circ}; \alpha_j = -2^{\circ},22; l = 2; [\alpha]_j = -168^{\circ} \end{array} \right.$$

autre préparation :

$$\nu = 10^{\circ}\text{c}; p = 0^{\text{sr}},11.. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t = 15^{\circ}; \alpha_j = -7^{\circ},44; l = 2; [\alpha]_j = -338^{\circ} \\ \text{Pour } t = 30^{\circ}; \alpha_j = -3^{\circ},9; l = 2; [\alpha]_j = -177^{\circ} \end{array} \right.$$

Gélatine. — La gélatine avait été préparée très pure ou bien

produite à l'aide de l'osséine qui avait servi aux précédentes expériences. Voici les résultats en solution aqueuse :

$$v=10^{\text{cc}}; p=0^{\text{gr}}, 343. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t=12^{\circ}; \alpha_j=-15^{\circ}, 52; l=2; [\alpha]_j=-226^{\circ}, 2 \\ \text{Pour } t=30^{\circ}; \alpha_j=-11^{\circ}, 07; l=2; [\alpha]_j=-161^{\circ}, 4 \\ \text{Pour } t=40^{\circ}; \alpha_j=-9^{\circ}, 23; l=2; [\alpha]_j=-134^{\circ}, 5 \end{array} \right.$$

L'acide acétique abaisse le pouvoir rotatoire de la gélatine sans modifier le sens du phénomène, ce qui ressort des déterminations suivantes :

$$v=40^{\text{cc}}; p=1^{\text{gr}}, 91. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t=12-11^{\circ}; \alpha_j=-20^{\circ}, 81; l=2; [\alpha]_j=-218^{\circ}, 2 \\ \text{Pour } t=20^{\circ}; \alpha_j=-14^{\circ}, 87; l=2; [\alpha]_j=-155^{\circ}, 7 \\ \text{Pour } t=34^{\circ}; \alpha_j=-13^{\circ}, 8; l=2; [\alpha]_j=-144^{\circ}, 5 \end{array} \right.$$

Ces pouvoirs rotatoires sont calculés comme si l'acide acétique n'intervenait que comme dissolvant; mais il s'agit bien d'une combinaison acétique, la gélatine pouvant fixer jusqu'à près de 28 0/0 d'acide acétique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$; et la combinaison est amorphe comme la gélatine elle-même.

Cartilagéine soluble. — Dans les mêmes conditions que l'osséine, le cartilage donne un produit soluble dans l'eau qui a donné :

$$v=5^{\text{cc}}; p=0^{\text{gr}}, 15; \alpha_j=-17^{\circ}, 1; l=2; [\alpha]_j=-285^{\circ}, \text{ pour } t=13^{\circ}.$$

Le pouvoir rotatoire varie avec la température.

Un autre produit soluble répondant à la *chondrine*, a donné :

$$v=5^{\text{cc}}; p=0^{\text{gr}}, 224. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t=14^{\circ}; \alpha_j=-15^{\circ}, 82; l=2; [\alpha]_j=-176^{\circ}, 6 \\ \text{Pour } t=30^{\circ}; \alpha_j=-10^{\circ}, 55; l=2; [\alpha]_j=-117^{\circ}, 7 \end{array} \right.$$

Mais la cartilagéine ou plutôt le cartilage est une substance complexe; cependant les substances de transformation qu'on en isole sont toutes amorphes, lévogyres, dont le pouvoir rotatoire varie également avec la température.

Voyons maintenant ce que deviennent ces pouvoirs rotatoires des albuminoïdes après la digestion gastrique :

Des pouvoirs rotatoires des matières albuminoïdes digérées par le suc gastrique du chien. — Lorsque j'eus réussi à résoudre la plupart des albuminoïdes naturels en espèces incomplexes distinctes, pour donner à mon travail son plus grand caractère de certitude, je me proposai de démontrer la proposition suivante :

« Chaque matière albuminoïde engendre des produits de transformation qui lui sont propres, non seulement par les réactifs

ordinaires de la chimie, mais par l'influence du suc gastrique, et les rappellent. »

Après avoir démontré cette proposition pour plusieurs espèces d'albumines et d'autres albuminoïdes proprement dits, j'ai voulu démontrer qu'il en était de même des matières collagènes. Or, tandis que les pouvoirs rotatoires des produits de la digestion gastrique de l'albumine, etc., ne varient pas sensiblement avec la température, comme ne varient pas ceux de ces substances elles-mêmes, les produits de la digestion des collagènes ont des pouvoirs rotatoires qui varient extrêmement, et cela dans le même sens que ceux de ces matières avant la digestion, ce dont les exemples suivants fournissent la preuve :

Digestion gastrique de l'osséine. — Le pouvoir rotatoire calculé (1) du résultat total de la digestion gastrique de l'osséine, est :

$$[\alpha]_j = -250^{\circ},6, \text{ pour } t = 16^{\circ},$$

et ce pouvoir est variable avec la température. Mais c'est là le pouvoir d'un mélange. Or, de ce mélange j'ai isolé une substance bien définie, soluble dans l'eau, différente et de l'osséine soluble et de la gélatine, laquelle a donné les résultats que voici :

$$v=5^{\text{cc}}; p=0^{\text{gr}},148.. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t=15^{\circ}; \alpha_j=-20^{\circ},1; l=2; [\alpha]_j=-339^{\circ},5 \\ \text{Pour } t=40^{\circ}; \alpha_j=-9^{\circ},3; l=2; [\alpha]_j=-157^{\circ},1 \end{array} \right.$$

Digestion gastrique de la gélatine. — Le pouvoir rotatoire calculé du résultat total de la digestion gastrique de la gélatine est :

$$[\alpha]_j = -181^{\circ},6, \text{ pour } t = 14^{\circ}.$$

Mais c'est là aussi le pouvoir rotatoire d'un mélange, également variable avec la température. De ce mélange j'ai isolé une substance définie, soluble dans l'eau, qui n'est pas non plus l'osséine soluble, ni la gélatine. Trouvé :

$$v=5^{\text{cc}}; p=0^{\text{gr}},173.. \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour } t=18^{\circ}; \alpha_j=-13^{\circ},48; l=2; [\alpha]_j=-194^{\circ},8 \\ \text{Pour } t=40^{\circ}; \alpha_j=-9^{\circ},4; l=2; [\alpha]_j=-135^{\circ},9 \end{array} \right.$$

Et il faut noter que ces substances, différentes à la fois de l'osséine soluble et de la gélatine, et différentes entre elles, sont également amorphes.

La proposition est donc démontrée : la personnalité, si on peut le dire, de telle ou telle matière proprement albuminoïde ou col-

(1) Voir *Mémoire sur les matières albuminoïdes*, p. 389, la formule de ce calcul.

lagène, se poursuit jusque dans les produits de leurs transformations ; or, c'est également ce qui résultait de l'étude de la fécule et de la cellulose, corps de constitution plus simple. Et il convient de rappeler, concernant la variabilité du pouvoir rotatoire des collagènes, les observations de Clerget touchant la variation du sucre interverti et de la lévulose sous sa forme actuellement amorphe, avec la température.

La persistance du pouvoir rotatoire dans les produits de transformation des albuminoïdes, avec les caractères d'invariabilité ou de variabilité avec la température, est assurément significatif : voici un autre fait qui vient à l'appui de cette remarque.

Du pouvoir rotatoire de la diastase et de la zythozymase avant et après l'ébullition de leurs dissolutions aqueuses. — Dans les zymases, au caractère albuminoïde et au pouvoir rotatoire s'ajoute l'activité chimique transformatrice. Or, on sait que l'ébullition annihile le pouvoir saccharifiant de la diastase ; il y avait intérêt de savoir si la perte de l'activité zymasique serait ou non accompagnée de la perte de l'activité optique.

Une solution de diastase très active avait donné :

$$v = 5^{\circ}; p = 0^{\text{sr}},059 \text{ (1)}; \alpha_d = -2^{\circ},7; l = 2; [\alpha]_d = -114^{\circ},1.$$

La liqueur portée à l'ébullition et filtrée a donné :

$$v = 5^{\circ}; p = 0^{\text{sr}},064; \alpha_d = -2^{\circ},92; l = 2; [\alpha]_d = -114^{\circ},1.$$

Le pouvoir rotatoire est conservé et la matière n'agit plus sur la fécule.

De même la zythozymase bouillie, qui a perdu la propriété d'intervertir le sucre de canne, conserve son pouvoir rotatoire.

Eh bien, avant l'ébullition les deux zymases étaient amorphes et solubles dans l'eau ; après l'ébullition leur substance devenue inerte et restée soluble était également amorphe.

Tels sont les faits : il existe toute une catégorie nombreuse de corps que jusqu'ici on n'est point parvenu à faire cristalliser, ni à l'état isolé, ni à l'état de combinaison, lesquels, certainement, sont actuellement amorphes et persistent dans cet état dans leurs dissolutions et qui, soit libres, soit combinés, sont doués du pouvoir rotatoire. Et ces corps fournissent par transformation, ou altération, dans les conditions les plus variées, des produits également amorphes, doués, eux aussi, de l'activité optique, laquelle, fait absolument remarquable, subsiste malgré la perte de l'activité

(1) Cendres déduites.

chimique dans les zymases et varie avec la température comme dans les substances dont ils proviennent.

J'ajoute que l'activité optique n'appartient pas seulement à la substance amorphe dissoute dans l'eau ou dans tel autre dissolvant approprié, mais à la substance elle-même à l'état solide. En effet, une plaque de gélatine dévie le plan de polarisation avec une singulière énergie ; le fait, observé depuis longtemps, je me propose de l'étudier et de le généraliser.

Je suis donc convaincu que le pouvoir rotatoire est lié aux corps actifs indépendamment de la cristallisation. Mais je ne suis pas seul, avec le confrère dont la remarque a été l'occasion de ce travail, à croire à l'existence de corps amorphes et pourtant actifs, puisque parmi les corps réputés amorphes il en est que les savants ont désigné par un mot qui semble exclure la propriété de cristalliser : *les colloïdes*. Et je suis assuré qu'il y a au moins un savant qui croit à l'existence de corps incristallisables ou amorphes par nature. Voici à ce sujet une anecdote significative : Un chimiste éminent, au début de ma carrière, me voyant occupé de recherches sur certaines substances, me dit avec bienveillance : « que faites-vous là ? Vous n'arriverez à rien, ces corps sont incristallisables ! » Je n'en continuai pas moins, et le résultat, spécialement à l'égard des albuminoïdes, a été celui-ci :

Il y a cinquante ans, et même beaucoup plus tard, les chimistes avaient fini par n'admettre qu'une substance albuminoïde unique, dont le blanc d'œuf était considéré comme le prototype et les autres, les insolubles comme les solubles, n'en étant pas substantiellement différentes ; et je rappelle qu'il y en avait même qui refusaient de la regarder comme étant du domaine de la chimie, pour la reléguer dans la physiologie comme débris d'organes. Eh bien j'ai fait pour les corps albuminoïdes ce que Chevreul avait fait pour les corps gras.

Les corps albuminoïdes n'étant ni cristallisables, ni volatils, n'ayant pas de point de fusion déterminable, comment savoir si le corps incomplexe qu'on en a isolé par l'analyse immédiate est toujours le même, méritant d'être distingué comme principe immédiat défini ? Je me suis servi du pouvoir rotatoire comme moyen de me renseigner sur l'identité de la substance que l'analyse m'apprenait à isoler et à purifier. Or, le pouvoir rotatoire des corps obtenus s'est trouvé tellement constant, que les autres propriétés de ces corps se sont rangées autour de lui, comme autour de la forme cristalline, du point d'ébullition, du point de fusion, se rangent les autres propriétés des corps que ces constantes spécifient.

Autour du pouvoir rotatoire se groupent si bien toutes les autres propriétés individuelles de ces corps actuellement amorphes que, nous l'avons vu, la propriété rotatoire conserve son caractère à travers toutes les transformations que je leur ai fait subir, ce qui n'aurait pas lieu si la propriété optique n'était pas liée à la constitution de la molécule chimique. Je rappelle, à ce propos, que lorsque Biot découvrit la propriété rotatoire de l'albumine et longtemps après on ne savait rien de cette constitution. Or, dès le début de mes recherches, pour me rendre compte des transformations des albuminoïdes dans l'organisme animal, discutant les réactions alors connues de ces corps, je les ai montrés comme constituant des molécules complexes, contenant parmi leurs composants des dérivés amides et amidés des deux séries grasse et aromatique, en même temps qu'une molécule organique sulfurée, la taurine (1).

Les matières albuminoïdes sont donc, comme la fécule et comme le glucose amorphe fusible à 100 degrés, des combinaisons essentiellement du domaine de la chimie. La propriété rotatoire si particulière de certaines de ces substances qui, ainsi que l'osséine, la cartilagine, la gélatine et la chondrine, sont, par définition en quelque sorte, très spécialement amorphes, y est donc aussi liée à la constitution de la molécule chimique, puisque cette propriété se retrouve, avec son plus éclatant caractère, la variabilité avec la température, jusque dans la substance également amorphe de leurs dérivés par transformation.

Enfin, comment ne pas insister sur le fait des zymases ? La propriété ou activité zymasique n'est-elle pas liée elle aussi à la molécule chimique ? qui oserait le nier ? Eh bien, la propriété rotatoire et la fonction zymasique sont corrélatives dans les zymases, puisque toutes les zymases connues sont optiquement actives ; or, la chaleur annihile l'activité zymasique en laissant subsister le pouvoir rotatoire dans la substance restée amorphe.

En résumé, la propriété rotatoire est incontestablement liée à la constitution chimique des substances qui la possèdent, que celles-ci soient cristallisées comme le veut M. Wyruboff, et persistent dans cet état dans leurs dissolutions, ou qu'elles soient actuellement amorphes. Mais je répète qu'il faut tenir grand compte de l'opinion de l'éminent savant. Il se pourrait, en effet, que comme le glucose anhydre dont j'ai parlé, les principes immédiats des

(1) Essais sur les substances albuminoïdes, etc. (Thèses de la Faculté de médecine de Strasbourg, 1856.)

éléments anatomiques existassent sous deux états : l'état cristallisé encore inconnu doué d'un certain pouvoir rotatoire, et l'état amorphe sous lequel nous les connaissons, possédant le pouvoir rotatoire que nous déterminons.

L'exemple de l'acide silicique rend cette hypothèse plausible. Dans le cristal de roche doué d'activité optique, cette activité est certainement liée à la constitution cristalline. Mais l'acide silicique, amorphe et gélatineux, lui, est inactif. Est-ce que le fait, pour le quartz, d'être cristallisé, ne tient pas à ce que la constitution de sa molécule chimique est autre que celle de l'acide silicique amorphe? S'il en est ainsi, nous avons là un exemple qui, pour être l'inverse de l'hypothèse, n'en a pas moins de valeur.

Dans cette manière d'interpréter les faits, on peut dire, en manière de conclusion de ce travail, que les substances ou les principes immédiats amorphes, constituent l'état moléculaire particulier, actuellement incristallisable, des mêmes corps qui, dans d'autres conditions, sous un autre état moléculaire, pourraient cristalliser. Quoi qu'il en soit, les faits prouvent que le pouvoir rotatoire dépend avant tout de la constitution chimique de la molécule des corps actifs. Biot estimait donc avec raison, que l'étude de la propriété rotatoire conduirait sûrement aux spéculations du genre de celles qui occupent M. Le Bel et d'autres savants.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 103. — Extraction de l'or de ses minerais, par le cyanure de potassium ; par M. KNERTZER.

L'or se trouve dans la nature à l'état natif, ou engagé dans diverses combinaisons, principalement dans des sulfures.

Au point de vue de l'extraction du métal précieux, on peut distinguer les minerais d'or proprement dits et les minerais auro-argentifères.

On subdivise encore les premiers en deux catégories, d'après les conditions de leur gisement :

- 1° Minerais d'alluvions ;
- 2° Filons de quartz aurifères.

Voyons rapidement les principes du traitement qu'on applique à chaque classe :

Alluvions. — L'or natif des alluvions en est retiré par lavage et amalgamation. On connaît les procédés employés sur une si vaste échelle en Californie : destruction de montagnes entières à l'aide de jets d'eau sous pression, lavage des matières entraînées et fixation de l'or dans des canaux inclinés de longueur considérable.

Filons de quartz aurifères. — Leur masse principale est du quartz dans lequel se montre de l'or souvent à l'état natif, disséminé en parcelles parfois très ténues, de l'oxyde de fer, des sulfures plus ou moins aurifères. Parmi ces derniers, la pyrite de fer domine, mélangée quelquefois à des sulfures de cuivre, d'antimoine, etc.

Le gîte fameux du Witwatersrandt (Afrique australe), formé par un banc épais de conglomérat quartzeux, compact, intercalé dans des schistes et des grès, renfermant jusqu'à près de 50 mètres de profondeur l'or à l'état natif, et plus bas de la pyrite aurifère, est attribué à la destruction de filons pyriteux et à leur sédimentation ultérieure. Eu égard à son traitement métallurgique, il peut être adjoint aux filons de quartz aurifères.

Le plus généralement l'or libre du quartz est directement amalgamable, et on se sert de cette propriété pour le recouvrer et on soumet alors le mineraux opérations suivantes :

- 1° Broyage assez fin pour séparer les parcelles d'or ;
- 2° Mise en contact de l'or libre isolé, avec le mercure, et distillation subséquente de l'amalgame ;
- 3° Séparation par voie mécanique, dans les résidus, des sulfures aurifères non amalgamés ;
- 4° Extraction de l'or des sulfures, à savoir :

Quand les circonstances le permettent, on les envoie à des fondries de plomb ou de cuivre, et on incorpore l'or à ces métaux ; ou bien on cherche à rendre l'or amalgamable par grillage ou chloruration, ou encore à le rendre soluble en chlorurant sous pression ou non, et après l'avoir dissous, on le précipite par divers procédés, dérivant de la méthode de Plattner.

On perd de cette façon 15 à 20 0/0 de l'or contenu, dont un peu de l'or des sulfures, mais surtout de l'or natif qui, en particules très ténues, flotte sur l'eau, ou bien qui restant à l'intérieur des fragments de roche ou attaché à leur surface, ne se combine pas avec le mercure. APR 13 1887

Quelquefois, même en l'absence de combinaisons nuisibles à l'amalgamation, telles que tellures, sulfures, etc., l'or résiste à l'action du mercure, et l'on n'en peut retirer que peu ou point ainsi.

Dans ce cas, on a ce qu'on appelle les quartz rebelles, et on est réduit à leur appliquer la méthode de Plattner.

Minerais auro-argentifères. — On les divise en minerais amalgamables et minerais rebelles à l'amalgamation.

Les procédés en usage pour la seconde classe consistent soit à les rendre amalgamables (procédé du patio ou par grillage et chloruration), soit à les traiter par voie de lixiviation ; on a la méthode Patera (dissolution des sels d'or et d'argent dans l'hyposulfite de soude, après grillage chlorurant), et une modification, la méthode Russell, fondée sur la solubilité de l'argent natif, des sulfures, arséniure, antimoniure d'argent dans l'hyposulfite double de cuivre et de soude.

On voit que, aussitôt que le minerai n'est plus directement amalgamable, on est en présence de grandes difficultés, et l'extraction de l'or peut devenir très onéreuse, aussi beaucoup de recherches ont-elles été faites pour tirer parti, d'une manière économique, des minerais rebelles, des sulfures, des résidus de l'amalgamation (tailings) qui, sur certaines mines, atteignent des milliers de tonnes.

Or, ces dernières années a été préconisé, comme devant ouvrir une nouvelle ère dans l'histoire de la métallurgie de l'or, le procédé de MM. M. Arthur et Forrest, basé sur la dissolution facile de l'or et de l'argent dans le cyanure de potassium.

MM. M. Arthur et Forrest (de Glasgow) ont demandé pour tous les pays producteurs d'or des brevets successifs dont l'objet est : 1° neutralisation par un alcali des sels acides existant dans les minerais d'or ; 2° extraction des métaux précieux en soumettant les minerais pulvérisés à l'action d'une solution de cyanure contenant du cyanogène, dans une proportion ne dépassant pas 8 parties de cyanogène pour 1000 d'eau ; 3° précipitation de l'or dissous, au moyen de zinc métallique, filiforme ou en copeaux.

Il est à remarquer que tout cela n'a aucunement le mérite de la nouveauté ; on connaît depuis fort longtemps le pouvoir dissolvant du cyanure de potassium sur l'or et l'argent ; la précipitation par le zinc est employée depuis des années dans l'industrie ; aussi les droits attachés à ces brevets sont-ils fortement discutés partout.

Quoi qu'il en soit, la chose fit beaucoup de bruit ; la simplicité apparente du procédé et l'annonce que l'or se dissolvait toujours dans le cyanure firent renaitre l'espoir de mettre en valeur les gisements de minerais rebelles et de tirer un parti avantageux de tous les résidus d'amalgamation.

Cependant les résultats n'ont pas été, jusqu'à présent du moins,

à la hauteur des premières espérances ; pour certaines mines l'emploi du cyanure a été un succès, mais pour beaucoup d'autres il ne constitue pas encore le remède cherché.

Il convient toutefois d'ajouter que l'application de ce procédé n'a pas été faite partout après les études préalables nécessaires, et que certains échecs sont peut-être dus à des essais hâtifs et trop peu raisonnés.

Actuellement on l'étudie avec activité aux États-Unis, et M. L. Janin (de San-Francisco) vient de publier sur ce sujet un intéressant travail auquel nous ferons de très nombreux emprunts.

Il était important de savoir comment s'opère la dissolution de l'or, et si tous les minerais, en particulier les quartz rebelles et les résidus sulfurés, subissent directement cette action.

M. Morton, pour étudier le premier point, soumit des cristaux de sulfure de fer et de pyrite arsénicale aurifères à l'action d'une solution de cyanure de potassium ; il remarqua que, malgré la dissolution de l'or, le minéral lui-même restait en apparence indemne. Il semblait que le cyanure attaquait l'or à la surface des cubes et pénétrait lentement dans l'intérieur des cristaux, en dissolvant le métal au fur et à mesure de son avancement.

Des cubes de pyrite, examinés avec soin après l'attaque, montrèrent sur les facettes des stries parallèles, courbes ou brisées. Au microscope on put voir que c'étaient des fissures s'étendant dans le cristal et affectant la forme de cellules polyédriques semblables à celles de la cire d'abeille. On s'est cru autorisé à en conclure que la solution avait agi sur quelque minéral soluble d'or, disposé en plaques et qui, à cause de la couleur, de l'isomorphisme et de l'extrême ténuité, ne peut être distingué de la pyrite. Il n'est pas possible d'en déduire l'état chimique de l'or, car le cyanure dissout à la fois l'or métallique et le sulfure ; toutefois, cela tend à prouver que ce métal n'est pas disséminé et mélangé intimement à la masse des sulfures, mais localisé suivant certaines surfaces, les faces cristallines entre autres. Ceci est corroboré encore par cette remarque, qu'on trouve souvent des cristaux de pyrite adhérant aux plaques de cuivre amalgamé, indice de l'action du mercure sur des particules d'or de la surface.

M. Janin a fait une série d'essais pour vérifier le second point, c'est-à-dire pour voir si le procédé M. Arthur s'appliquait à toute espèce de minerai. Nous citerons successivement ceux qui se rapportent aux minerais aurifères et ceux qui concernent les minerais auro-argentifères, nous réservant d'exposer plus loin les réactions générales de la méthode.

Action du cyanure de potassium sur les pyrites aurifères.

	PROVENANCE.	TENEUR EN GRAMMES par tonne.		EXTRAIT P. 100.	
		Or.	Argent.	Or.	Argent.
1	Pyrites de l'Oregon.....	583,50	475,85	98.9	98.7
2	Pyrites de Murchie.....	203,80	765,10	83.4	22.7
3	Calaveras.....	184,30	995,20	94.8	68.6
4	Shasta.....	474,60	367,00	90.5	85.4
5	Plymouth.....	Cru.....	213,90	traces	87.5
6		Grillé....	350,00	»	93.8
7	Pyrites de la Caroline	I.....	22,50	»	68.0
8		du Nord.....	140,00	»	90.0
9	Résidus blendeux.....	48,60	»	84,0	»

1. Mauvais résultats. L'amalgamation ne donne rien ; par chloruration du minerai grillé, on obtient 90 0/0 ; la pyrite contient 6,3 d'arsenic et 0,5 d'antimoine. On attribue l'insuccès à ce que le minerai n'était pas assez fin, l'or était entouré de matières étrangères n'en permettant pas le contact avec le cyanure.
2. Ces pyrites, très arsenicales, sont considérées comme les plus rebelles de la Californie. L'extraction par le chlore donne lieu à de fortes pertes d'or. Le cyanure donne des résultats satisfaisants pour l'or, et malgré le peu d'argent retiré on croit que pour des pyrites non altérées les dépenses seraient moindres qu'avec la chloruration.
3. Le minerai est constitué de pyrites et de silice pure. Les résultats sont bons.
4. Pyrites ordinaires, résultats satisfaisants.
- 5-6. Ce sont des pyrites de fer, avec un peu de galène. On les traitait par grillage et chloruration. On en retirait 95,3 0/0 de l'or contenu, et les frais étaient de 47 fr. 20 par tonne. Peut-être aurait-on avantage à employer le cyanure.
- 7-8. Pyrites de fer disséminées dans des schistes.
9. Résidus blendeux de composition :

Silice.....	49.31
Sulfate de cuivre.....	0.18
Pyrite de fer.....	6.43
Galène.....	6.39
Blende.....	37.69

Par amalgamation, on obtient 33 0/0 d'or.

On peut ajouter à ces exemples celui des pyrites de Mercure-mine, à Fairfield (Utah) qui, absolument réfractaires à l'amalgamation, ont donné d'excellents résultats avec le cyanure; la gangue est calcaire, et enfin celui des pyrites du Witwatersrandt qui, sous peu, seront toutes traitées ainsi.

En résumé, on a un assez grand nombre de réussites, montrant cependant que les applications ne sont pas universelles. De plus, il faut se rappeler que le facteur des dépenses ne figure pas dans ces essais, faits avec un grand excès de réactif, ce qui limite encore la portée des expériences. Néanmoins, dans beaucoup de cas, on pourra utiliser des minerais pyriteux qu'on avait été obligé d'abandonner, et, somme toute, on a réalisé un progrès industriel sensible en mettant en pratique, sur une grande échelle, des affinités connues déjà, mais dont on n'avait tiré que très peu parti.

Essais sur des minerais auro-argentifères.

	PROVENANCE.	TENEUR EN GRAMMES par tonne.		EXTRAIT P. 100.	
		Or.	Argent.	Or.	Argent.
1	Mine Gregory (Colorado)	24,90	43,40	90.00	3.00
2	De Lamar (Idaho)	31,10	808,60	90.00	83.00
3	Southern Cross (Minnesota)	38,00	21,77	93.00	50.00
4	Minas Prietas (Mexico)	11,35	301,70	85.60	30.40
5	Atlanta	18,66	161,73	63.40	78.60
6	Paradise Valley (Nevada)	2,80	1530,12	77.80	25.80

1. Pyrites arsenicales, avec chalcopryrite, traces de galène et blende. Traitées actuellement par fusion avec d'autres minerais et procédé Ziervogel (sulfate d'argent).
2. Gangue siliceuse et calcaire, imprégnée de sulfure et chlorure d'argent et de pyrites de fer. La plus grande partie de l'or est en combinaison. Actuellement, on traite par amalgamation et on retire de 83 à 85 0/0 du contenu. On a traité beaucoup de ce minerai par le cyanure et les résultats ont été très bons.
3. Minerai avec 42 à 50 0/0 de fer, sous forme de limonite et provenant de pyrite décomposée, soumis actuellement à l'amalgamation sur plaques de cuivre; l'extraction ne dépasse pas 40 0/0 des métaux précieux.

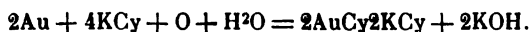
Les essais au cyanure prouvent que la dépense serait de plus de 25 francs par tonne, mais le rendement est considérablement accru.

4. Quartz avec oxydes de fer et de manganèse et traces de soufre ; une partie de l'or est libre, mais l'argent est réfractaire. On traitera dorénavant par amalgamation et les résidus seront repris par le cyanure ; le déchet sur l'argent sera toujours très grand.
5. Minerais très rebelles, traités par grillage et amalgamation avec forte perte d'or. Par comparaison, on obtient avec le cyanure de meilleurs résultats.
6. Gangue de quartz, avec proustite et pyrrargyrite. L'extraction au cyanure est très médiocre.

La conclusion à tirer de ces expériences est que les minerais auro-argentifères de surface, seuls, seraient soumis avec succès à l'action du cyanure. Dans la majorité des cas, la consommation de ce sel serait grande, en raison du mélange avec des minéraux nuisibles qui le décomposent.

Considérations sur les réactions chimiques du procédé.

D'après Elsner, la présence de l'oxygène serait nécessaire pour dissoudre l'or dans le cyanure de potassium. M. Mac Laurin, dans des recherches toutes récentes (*Journal of Chemical Society*) arrive aux mêmes conclusions et écrit :



On a remarqué que des solutions concentrées ont moins de puissance dissolvante que des solutions plus faibles. M. Mac Laurin en donne l'explication par ce fait que la solubilité de l'oxygène dans le cyanure décroît avec la concentration, après avoir passé par un maximum.

La proportion de cyanure nécessaire est, en pratique, soixante fois plus forte que celle qu'indique la théorie, et croît très rapidement pour peu que le minerai contienne des sels acides.

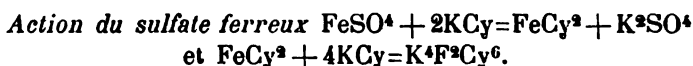
L'argent natif des minerais n'est attaqué que lorsqu'il est en lames minces ; les chlorure, sulfure, arsénure, etc., d'argent se dissolvent facilement.

Admettons maintenant qu'on mette directement une solution de cyanure en contact avec un minerai pyriteux, plus ou moins altéré, à la suite de son exposition à l'air.

Outre la pyrite et la gangue, ce minerai renfermera de l'acide sulfurique libre, du sulfate ferreux, qui se décomposera peu à peu en sulfates de peroxyde basiques, insolubles, et en sulfate ferrique normal soluble, qui lui-même, graduellement, laissera déposer

aussi un sel basique insoluble. De plus, il se formera d'autres sels complexes ferroso-ferriques, etc.

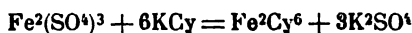
Or, tous ces corps réagissent sur le cyanure pour le décomposer. Voici quelques-unes des principales réactions qui prennent naissance.



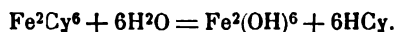
Une molécule de sulfate peut donc rendre inertes six molécules de cyanure ; en d'autres termes un minerai, avec 1 0/0 de sulfate, détruirait inutilement 27 kilogrammes de cyanure, soit une dépense de 150 francs environ.

Si la liqueur est assez acide, il se reforme de nouveau sulfate ferreux qui, avec le ferrocyanure, donne du bleu de prusse, décelé par la coloration bleue de la solution ou de la surface des minerais et révélant une marche anti-économique.

Le sulfate ferrique normal donne :



et



Un minerai avec 1 0/0 de sulfate occasionnerait un gaspillage de 10 kilogrammes de cyanure par tonne.

Si on a un mélange de sulfates ferreux et ferriques, comme cela se présente dans certains minerais partiellement oxydés, leur action combinée décompose une forte proportion de cyanure, en donnant soit des ferro-, soit des ferricyanures de fer.

On voit donc à quels résultats désastreux on s'exposerait en traitant directement un tel minerai, et il est probable qu'il faut chercher là la cause de bien des insuccès.

Il importe donc de se débarrasser de ces sels nuisibles avant l'addition du dissolvant. Les sels solubles seront enlevés par un lavage à l'eau. Quant aux sulfates insolubles, il faudra les détruire avec un alcali, qui les transformera en sulfates alcalins solubles et en peroxyde de fer hydraté. Or, à l'inverse du protoxyde, le peroxyde de fer hydraté n'exerce aucune action sur le cyanure.

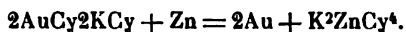
La marche rationnelle à adopter sera donc :

- 1° Lavage à l'eau ;
- 2° Traitement par un alcali ;
- 3° Action de la solution de cyanure.

Il est évident qu'il restera malgré tout des corps agissant sur la solution, hydrates de protoxyde de fer, composés divers solubles

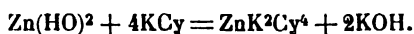
dans le cyanure, etc., et chaque cas particulier amènera des réactions complexes qu'une étude sérieuse pourra seule prévoir et ramener à un minimum.

Précipitation de l'or. — L'or supposé dissous, on le précipite par le zinc :



La consommation de zinc est, en réalité, beaucoup plus considérable, et dans l'Afrique australe, pour 1 de zinc, on ne précipite que 0,07 d'or.

Pendant l'opération, il se dégage de l'hydrogène, et la solution devient plus alcaline. M. Janin pense qu'il se produit des actions galvaniques décomposant l'eau et que l'hydrate de zinc formé réagit sur le cyanure :



Il se dégage aussi de l'ammoniaque.

Outre l'or, le précipité renferme le cuivre, l'arsenic, l'antimoine et surtout du zinc.

Un perfectionnement connu sous le nom de procédé Malloy consiste à extraire l'or à l'aide d'amalgame de sodium ; cet or remplaçant le sodium qui passe à l'état de cyanure, non moins efficace que le cyanure de potassium. De plus, on évite ainsi beaucoup de réactions secondaires ; l'or obtenu est moins impur, et l'on n'a plus ces grandes quantités de zinc en dissolution.

Cet amalgame de sodium se fabriquerait en électrolysant du carbonate de soude en présence de mercure formant cathode, l'anode étant en platine.

La solution de cyanure passe sur le bain de mercure, et la production d'amalgame d'or se fait sur place.

Il n'est pas besoin d'insister sur les avantages de ce mode d'opérer, s'il devenait pratique.

Consommation de cyanure. — La forte dépense est la perte en cyanure. Il est intéressant, par suite, de récapituler les causes de décomposition autres que celles dues à des matières solubles ou acides, et dont il a été parlé plus haut.

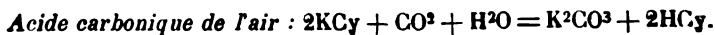
On a : 1° Action de l'atmosphère, donnant lieu à :

Oxygène de l'air.



et l'azote qui se dégage peut provoquer encore, sans entrer

lui-même en combinaison, une production d'acide cyanhydrique.



2° Dissolution des corps qui ne précipitent pas par le zinc et qui sont :

a. Métaux ou composés présents dans un minerai, tels que, par exemple, oxyde ou carbonate de plomb.

b. Certains composés de fer insolubles dans l'eau.

3° Dissolution des corps précipités par le zinc et dissolution de l'hydrate de zinc formé comme il a été dit.

Les circonstances amenant la destruction du cyanure sont donc très nombreuses, et l'on voit combien le procédé, pour être rationnellement employé, exige d'exacte connaissance des matières à traiter, impliquant des recherches très suivies au laboratoire.

Outre les analyses des minerais, il y a des dosages fréquents à faire pour déterminer la proportion de cyanure utilisable restant en solution.

Une méthode très simple et rapide a été donnée par M. Bethel, de la Robinson Gold Cj.

On prend deux flacons égaux, dans chacun desquels on verse 50 centimètres cubes de solution à essayer et 50 centimètres cubes d'eau. Le liquide paraît légèrement, mais également trouble.

Dans l'un d'eux, on ajoute du nitrate d'argent jusqu'à ce qu'il se produise un louche appréciable ; à ce moment tout le cyanure libre a été transformé en sel d'argent soluble, et par suite une simple lecture de la burette graduée du nitrate permettra d'évaluer la proportion de cyanure encore active.

Installations nécessaires et marche du travail.

Les masses à manier étant énormes en proportion du métal précieux, il faut avant tout réduire ou faciliter le plus possible les transports. Certains minerais pauvres n'arrivent même à pouvoir être utilisés que grâce à la perfection mécanique de l'outillage.

On peut avoir à traiter ou des résidus de l'amalgamation bocardés déjà (tailings), ou des minerais non amalgamés qu'il faudra broyer. Nous supposons qu'on n'ait pas à effectuer de grillage. Le matériel de l'usine comprendra :

1° Appareils de broyage, de classement et d'amenée des minerais aux cuves ;

2° Cuves de lixiviation pour le minerai ;

3° Récipients pour la solution d'alcali et pour les solutions de cyanure ;

4° Cuves de précipitation pour l'or.

M. Janin recommande fortement le broyage à sec, avec des cylindres, comme produisant moins de poussières qui, entre autres désavantages, retardent les opérations de lixiviation.

Les cuves de dissolution sont à construire en bois plutôt qu'en tôle de fer, à cause de la facilité des réparations. On les revêt à l'intérieur d'une couche de paraffine ou d'un mélange d'asphalte et de coaltar. Elles portent un faux fond, servant de filtre, fait avec des lattes de bois couverts d'une natte ou avec des tuiles perforées.

La vidange des liqueurs s'opère au moyen d'un tuyau de caoutchouc débouchant dans une rigole asphaltée, menant soit à d'autres cuves, soit aux cuves de précipitation.

Les minerais sont enlevés soit par pelletage, soit, ce qui est préférable, par de l'eau à faible pression, et sortent par une ou deux portes au-dessus du filtre.

Trois tuyaux distincts amènent l'eau de lavage, la solution alcaline et celle de cyanure.

Les récipients pour les solutions sont identiques, mais sans faux fond. Il faut un réservoir spécial pour dissoudre les cristaux de cyanure, car il est plus aisé d'atteindre ainsi le degré de concentration désiré, et on se débarrasse de certaines impuretés du sel du commerce.

Pour donner une idée des volumes, on peut dire qu'en général 100 tonnes de minerai à 15 grammes d'or par tonne, à épuiser par jour, exigent 85 mètres cubes de solution à 0,8 0/0 ; mais il faut en préparer au moins 50 0/0 en plus.

La précipitation de l'or se fait dans des boîtes en bois, de 5 à 7 mètres de long et 0^m,60 de profondeur, divisées en compartiments de 0^m,45 à 0^m,60 de largeur. Chaque compartiment contient de 15 à 20 kilogrammes de zinc, en copeaux, posés sur le fond grillagé d'une boîte suspendue.

La solution traverse alternativement ces divisions de haut en bas et de bas en haut. A l'entrée se déposent les impuretés, sable, etc., avant d'arriver sur le zinc. A la sortie, on recueille dans un double compartiment l'or qui a pu être entraîné mécaniquement par la solution épuisée.

Lorsqu'on emploie deux solutions, une forte et une faible pour le minerai, on a un double jeu de boîtes à zinc.

Marche du travail.

Le minerai est chargé dans la cuve jusqu'à 0^m,15 au-dessous de son bord supérieur. S'il contient des sels solubles, on verse l'eau de lavage de manière à le recouvrir très peu, puis on fait écouler l'eau et remplit avec la solution alcaline. La soude donne les meilleurs résultats ; la chaux est trop encombrante.

On fait écouler l'alcali jusqu'à la surface du minerai en ajoutant alors la solution concentrée de cyanure. L'alcali s'échappe de la cuve jusqu'à ce qu'un essai avec du sulfate ferreux y dénote la présence du cyanogène. L'écoulement est arrêté et le cyanure amené à recouvrir le minerai. Le contact étant maintenu pendant un temps suffisant (de 10 à 12 heures). La concentration du dissolvant est réglée d'après la proportion de bas métaux solubles présents.

Après le temps nécessaire, la première solution, qui emporte la majeure partie de l'or, coule vers les boîtes à zinc et est remplacée par la solution faible.

Pour savoir si l'épuisement est terminé, on expose de temps en temps à l'action de la solution des copeaux brillants de zinc. Si, au bout d'une heure, le zinc est terni, il faut laisser la lixiviation se prolonger.

La solution faible, en quittant les zincs, contient souvent encore des quantités appréciables de cyanure libre ; on la repasse sur des matières qui ont subi déjà une ou deux lixiviations ; l'économie peut être très appréciable.

L'extraction terminée, on fait écouler la solution jusqu'au ras du minerai, puis on ajoute de l'eau par dessus pour déplacer le liquide restant, avec certaines précautions indiquées par l'usage.

La précipitation de l'or n'a réussi qu'avec des copeaux ou des fils offrant beaucoup de surface ; l'or a l'apparence d'une poudre noire ou blanchâtre.

Les boîtes sont vidées deux fois par mois ; les grilles supportant les zincs enlevées, l'or finement divisé se dépose au fond des compartiments ; on siphonne le liquide qui surnage, puis on nettoie les boîtes ainsi que les grilles.

La matière recueillie consiste en or, argent, zinc, plomb et antimoine, sable, matières organiques et un peu de cuivre. On la met dans des vases en fer émaillé pour la sécher sur le feu, puis on l'introduit dans des creusets de plombagine avec du sable, du borax, du bicarbonate de soude, et on fait fondre lentement.

Il se dégage beaucoup d'oxyde de zinc entraînant de l'or. Les lingots obtenus renferment de 650 à 800 0/00 d'or fin.

On a tenté de dissoudre le zinc par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ; mais la difficulté de se débarrasser du sulfate de zinc y a fait renoncer.

Comme complément et pour terminer, nous donnerons quelques renseignements relatifs à l'emploi de la méthode dans l'Afrique australe.

De juin à décembre 1892, on a produit dans le district de Witwatersrandt 19,708 kilogrammes d'or, dont 3,102 kilogrammes, soit 15,7 0/0, par le procédé du cyanure.

Les minerais sont soumis d'abord à l'amalgamation, et les résidus pyriteux (tailings) sont repris par la méthode Mac Arthur et Forrest.

A l'usine de Roodpoort, on a de grandes cuves en bois de 13 mètres de diamètre et 2^m,40 de profondeur, d'une capacité de 360 tonnes. Elles sont placées sur de solides fondations en béton, à 1^m,80 au-dessus du sol, et on les vide par quatre ouvertures aboutissant à des tunnels de dégagement.

La mine de Langlaagte emploie des cuves en ciment. On y traite par mois 12,000 tonnes de résidus et un poids assez fort de sulfures. Le rendement est de 84,5 0/0 de l'or contenu, et les frais de 5 francs par tonne. Prochainement on arrivera à 24000 tonnes mensuelles.

Les cuves et réservoirs sont creusés dans le sol. Chacun d'eux contient 450 tonnes de minerai, qu'on y charge au moyen d'une voie ferrée passant au-dessus ; quant à l'enlèvement des matières, il se fait avec une grue à vapeur. Il faut quatorze heures pour vider une cuve, et la dépense de ce chef est de 0^{fr},20 par tonne sortie.

La solution de cyanure, après avoir agi et passé dans les boîtes à zinc, tombe en contre-bas dans des réservoirs en briques cimentées, où on lui redonne le degré de concentration nécessaire, puis on la repompe sur le minerai.

Dans tout le district, on évalue en moyenne les frais du traitement par le cyanure à 8^{fr},25 par tonne, avec une extraction de 67 0/0 de l'or contenu.

Partout on se préoccupe de séparer les poussières des matériaux plus gros, à cause de la lenteur qui en résulte dans la filtration des liqueurs.

N° 104. — Essai d'épuration des eaux d'égout de la ville de Paris par le sulfate ferrique ; par MM. A. et P. BUISINE.

Nos expériences sur l'épuration des eaux de l'Espierre (1) par le sulfate ferrique ont montré qu'il était possible, par ce procédé, d'épurer convenablement de grands volumes d'eau, même très impure, sans entraîner des dépenses trop considérables.

Les résultats satisfaisants que nous avons obtenus nous ont engagé à rechercher si le procédé ne pourrait pas être appliqué ailleurs avec les mêmes chances de succès.

L'emploi de ce réactif paraît d'abord tout indiqué pour le traitement des eaux résiduaires de certains centres manufacturiers, tels que Reims, Fourmies, Verviers, qui ont les mêmes industries que Roubaix et Tourcoing et qui rejettent des eaux analogues.

Mais ce sont là des eaux extrêmement chargées, d'une composition toute spéciale, et il était intéressant de voir ce que le procédé donnerait avec les eaux d'égout proprement dites.

Comme type de ces eaux, nous avons choisi les eaux d'égout de la ville de Paris sur lesquelles ont été expérimentés les différents procédés d'épuration, ce qui rend possible la comparaison.

I. — La question de l'épuration des eaux d'égout de Paris est à l'étude depuis longtemps ; des essais importants ont été entrepris dès 1865 et se poursuivent depuis lors.

Après examen des différents systèmes, celui qui a été adopté est le procédé d'épuration par le sol. Le projet a été fait par M. Durand-Claye, ingénieur des ponts et chaussées.

Les travaux sont en cours d'exécution et récemment, à la suite d'une interpellation, présentée par les députés de Seine-et-Oise sur l'état de la Seine en aval de Paris, la Chambre des députés a émis un vote invitant les pouvoirs publics à activer autant que possible les travaux, de façon à aboutir dans le plus bref délai.

Une solution s'impose ; on la réclame de toutes parts et avec d'autant plus de raison, que certaines localités de la banlieue sont encore obligées de prendre à la Seine l'eau potable qui leur est nécessaire.

Il est évident que le système actuel est intolérable et qu'il n'est pas possible de continuer, sans danger pour la santé publique, à envoyer directement à la Seine le produit des égouts de Paris et des villes en amont.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1891, t. 112, p. 875; 1892, t. 115, p. 661.

En principe, le procédé d'épuration par irrigation est très rationnel. Il présente surtout le grand avantage de permettre de rendre directement au sol, toutes les matières organiques rejetées dans les égouts.

Les eaux d'égout renferment en quantité les principes fertilisants par excellence, de l'azote, de l'acide phosphorique, de la potasse. Elles constituent un engrais complet et doivent avoir leur place dans la culture, comme le fumier d'étable, comme la boue des villes.

L'utilisation des eaux d'égout peut augmenter beaucoup la puissance du sol ; elles se prêtent surtout à la culture maraîchère qui demande beaucoup d'eau. Il y a là une source considérable de matières fertilisantes à exploiter et, déjà en 1868, M. Durand-Claye estimait que, en comptant l'azote, l'acide phosphorique et la potasse au prix marchand de l'époque, les eaux d'égout de Paris en renfermaient environ pour 7 millions par an.

Mais ce procédé bien qu'il soit très rationnel ne présente-t-il pas aucun inconvénient ? Constitue-t-il la solution la plus efficace, la plus pratique de ce problème si complexe de l'épuration des eaux d'égout ?

Le procédé d'épuration des eaux d'égout par le sol a ses partisans convaincus, mais il a aussi des adversaires non moins convaincus.

Les premiers prétendent que c'est le seul procédé possible, le seul pratique, le seul efficace.

Les autres nient son efficacité et prévoient de graves inconvénients et même de grands dangers dans le fonctionnement.

D'autres trouvent que c'est une utopie que de vouloir appliquer ce système à la totalité des eaux d'égout de Paris.

D'autres enfin déclarent que c'est un acte de vandalisme que de placer aux environs de Paris, ce pays de villégiature, de vastes champs d'irrigation à l'eau d'égout. Ce n'est pas là, disent-ils, mais au loin, dans la campagne, dans de vrais champs, où il est possible de se livrer à la grande culture, que ce système est applicable.

Quoiqu'il en soit, cette solution n'est pas l'idéal des procédés d'épuration, et c'est faute de mieux qu'on l'a acceptée. Partout où on a été forcé par les circonstances de l'adopter, ce n'est que timidement et avec une sage lenteur qu'on est entré dans cette voie.

Ainsi, à Paris, depuis plus de vingt ans que le procédé a été adopté et voté par les Chambres, c'est à peine si on a aujourd'hui l'installation suffisante pour épurer le quart des eaux d'égout de la

ville. Il semble qu'on hésite devant les difficultés, la complication du système, la dépense, etc.

Avant d'examiner quelles sont ces difficultés, voyons ce que donne le procédé.

Par l'irrigation bien conduite, l'eau est rendue parfaitement claire, toutes les matières en suspension sont retenues, mais le degré d'épuration, c'est-à-dire la proportion des matières organiques dissoutes enlevée à l'eau est très variable.

Elle dépend de la nature du sol irrigué et de la quantité d'eau épandue dans un temps donné sur le terrain.

Le sol agit physiquement comme un filtre, chimiquement par les bactéries qu'il renferme et les végétaux qui y croissent.

Il faut que le terrain soit suffisamment poreux, aéré, pour que les ferments aient le temps d'oxyder, de brûler les matières organiques en dissolution, et que les radicelles des plantes puissent absorber les principes azotés, l'ammoniaque, l'acide azotique formés.

Pour cela, on ne peut faire arriver sur le sol que de petites quantités d'eau à la fois ; il ne faut pas inonder le terrain.

C'est une condition nécessaire pour obtenir une véritable épuration.

On reproche surtout, et avec raison, aux eaux d'égout d'apporter dans les rivières des germes dangereux pour la santé publique.

Elimine-t-on ces micro-organismes par l'irrigation ?

Le résultat dépend encore de la nature du terrain, de sa porosité et du volume d'eau qu'il reçoit. On sait, en effet, que, pour arrêter ces infiniments petits, il faut des filtres extrêmement puissants, tels que le filtre Chamberland. Or, le sol est loin de valoir ce filtre.

Cependant certains auteurs, se basant sur des expériences de laboratoire, ont établi que les germes organisés étaient complètement retenus par le sol.

MM. Cornil et Grancher ont monté un filtre avec de la terre de Gennevilliers et ont trouvé que les bacilles, le bacille typhique entre autres, ne passaient pas ; ils n'en ont jamais recueilli à plus de quarante centimètres de profondeur pendant trois mois d'expériences.

M. Frankland, en opérant sur les eaux d'égout de Londres, n'a pas obtenu d'aussi bons résultats ; il a constaté que les bacilles étaient arrêtés en partie, mais jamais complètement. Il en conclut que l'élimination des organismes de l'eau est impossible par filtration sur le sol, si on ne renouvelle pas fréquemment la surface filtrante et si on ne diminue pas graduellement le volume d'eau

amené sur le terrain, C. Frankel et C. Piefke sont arrivés aux mêmes conclusions.

Au point de vue de l'installation du procédé et du fonctionnement, le système d'épuration par le sol présente de grands inconvénients.

Il exige de vastes superficies de terrains, et de terrains d'une nature spéciale, meubles, poreux, perméables qu'on ne rencontre pas partout.

On n'est pas d'accord sur les quantités d'eau qu'on peut employer pour l'irrigation, sur une surface donnée. Cela dépend évidemment de la nature du terrain et varie beaucoup suivant les endroits.

La plaine sèche et élevée de Gennevilliers, où ont été faits les essais d'irrigation avec les eaux de Paris, peut absorber un très grand volume d'eau d'égout, surtout en été. On a reconnu que, sur un hectare de terrain, on pouvait faire arriver 40,000 mètres cubes d'eau par an. Ceci correspond à une moyenne de 11 litres environ par mètre carré et par jour, ce qui représente par an une hauteur d'eau de quatre mètres, à laquelle il faut ajouter environ 50 centimètres d'eau de pluie, soit un total de 4^m,50 d'eau.

Or, actuellement, la ville de Paris déverse en Seine environ 440,000 mètres d'eau par 24 heures, soit 150 millions de mètres cubes par an. D'ici peu ce sera plus encore.

Il faudrait donc, d'après cela, au minimum 4,000 hectares pour le traitement des eaux d'égout de la ville de Paris.

Il existe, il est vrai, aux environs de Paris, des terrains convenables en quantité suffisante. On a déjà :

A Gennevilliers.....	800 hectares
A Achères.....	800 —
A Méry.....	500 —
Aux Mureaux.....	400 —

Et il est établi qu'il existe dans un rayon peu distant de Paris, 30 à 35,000 hectares dans des conditions favorables à l'épuration. Mais tous les terrains ne se prêtent pas à l'irrigation comme la plaine de Gennevilliers.

De plus, si l'on veut faire de l'utilisation agricole on ne pourra pas faire arriver régulièrement sur le terrain 40,000 mètres cubes d'eau par hectare et par an.

Il faut distinguer, en effet, entre l'irrigation, c'est-à-dire l'utilisation agricole de l'eau d'égout et l'épuration des eaux par le sol.

Il s'est établi une confusion entre ces deux choses qui sont absolument différentes.

Dans le premier cas, on ne fait arriver sur le terrain que ce qui est nécessaire à la plante ; c'est toujours une quantité restreinte, variable avec la saison. C'est le seul procédé rationnel et efficace. Dans le second cas, on met de l'eau à hautes doses ; on inonde le terrain ; mais alors on ne peut plus cultiver, on n'utilise plus les principes fertilisants de l'eau et on ne l'épure pas complètement. On ne peut d'ailleurs opérer ainsi qu'une partie de l'hiver, quand le sol est vide.

Aussi ce n'est pas 4,000 hectares qu'il faudra, mais beaucoup plus. D'après certaines estimations, ce sera 15,000, 20,000 et même 50,000 hectares.

De plus, le fonctionnement ne pourra être qu'intermittent. La plante ne doit recevoir de l'eau que quand elle en a besoin. On ne peut pas lui en donner constamment, jour et nuit. Peut-on irriguer quand la terre est couverte de neige, quand elle est gelée, quand il tombe des pluies torrentielles, quand on laboure, quand on récolte, etc ?

Dans les essais de M. Durand-Claye, à Clichy, sur 280 jours de marche, le colmatage, c'est-à-dire l'inondation du terrain a été possible pendant 50 jours et l'arrosage pendant 115 jours. Les besoins de la culture se révèlent donc pendant les deux tiers de l'année au plus.

Que faire pendant le reste du temps de cette masse d'eau qui arrive d'une façon continue ?

Comme il est matériellement impossible que l'irrigation absorbe en tout temps le débit total des égouts, on enverra nécessairement le reste à la Seine, à moins d'avoir de vastes terrains nus sur lesquels on amènerait l'eau qu'on ne peut utiliser sur les champs d'irrigation ; mais ce serait créer de véritables marais. Pour éviter cet inconvénient on sera amené à construire le canal à la mer, proposé par quelques ingénieurs, pour emporter l'excédent, à moins d'épurer par un procédé chimique, applicable en tout temps, l'eau qu'on ne peut employer en irrigation.

M. Durand-Claye a reconnu, du reste, qu'un procédé chimique était le complément nécessaire du procédé par irrigation ; dans les essais de Clichy, pour épurer en tout temps le même volume d'eau, il a fallu combiner les deux systèmes. L'emploi du sulfate d'alumine s'imposait pendant la moitié de l'année à peu près, quand la culture refusait l'eau d'égout. Mais, dans ce cas, il faudrait deux installations, l'une pour l'irrigation, l'autre pour l'épu-

ration chimique. Pourquoi donc ne pas adopter immédiatement un procédé chimique pour la totalité de l'eau ?

Quoi qu'il en soit, on voit où mènera l'exécution du projet d'épuration des eaux d'égout de la ville de Paris par irrigation.

Est-il nécessaire de faire ressortir ce que sera cette exploitation, quand on traitera la totalité des eaux ? Se figure-t-on 20,000 hectares, constamment irrigués, et toutes les conduites, aqueducs, canaux, siphons et accessoires nécessaires ? Il faudra une force motrice considérable pour élever l'eau, ce qui est indispensable, pour l'envoyer à de telles distances. Dans son projet, M. Durand-Claye, estime qu'il faudra monter l'eau à 30 ou 35 mètres pour atteindre le plateau de Méry. Enfin, il faudra encore installer un vaste réseau de drainage pour recueillir les eaux et éviter les infiltrations.

Et quel sera le prix du traitement ?

Il suffit pour s'en rendre compte de montrer ce qu'on a dépensé ailleurs.

Le procédé de l'irrigation est appliqué en Angleterre, à plusieurs endroits ; la dépense est, dans les meilleures conditions, au minimum de 3 centimes par mètre cube.

A Berlin on a dépensé 50 millions pour faire l'installation nécessaire à l'épuration par irrigation de 100,000 mètres cubes par jour.

A Paris, la dépense du premier établissement sera considérable. Elle comprendra l'achat du terrain, les moteurs indispensables pour élever de pareilles masses d'eau et les envoyer à de telles distances, la dépense d'installation d'un réseau de distribution, la dépense non moins indispensable de l'installation d'un réseau de drainage, etc.

Elle atteindra, dit-on, deux cents millions.

Il faut y ajouter la dépense journalière pour l'élévation des eaux, le personnel, etc. L'eau devant être élevée au moins à 30 mètres, cela entraînera une dépense de 3 centimes par mètre cube, ce qui représente déjà deux millions de francs par an, rien qu'en combustible, sans le personnel, l'entretien et tous les frais accessoires.

Le seul revenu de ce procédé serait la location des terrains irrigués appartenant à la ville et l'achat des eaux d'égout par les propriétaires. Mais peut-on compter beaucoup là-dessus ?

En somme on ne peut considérer ce système comme la solution complète et définitive du problème de l'épuration des eaux d'égout.

C'est au contraire une solution très imparfaite et très coûteuse,

pleine d'inconvénients et d'aléas. Elle ne peut donner satisfaction que dans quelques cas particuliers.

II. — A côté du système d'épuration par le sol on connaît d'autres procédés qui reposent sur l'emploi de réactifs chimiques.

Il existe, en effet, certains sels métalliques, qui ont la propriété de précipiter plus ou moins complètement les matières étrangères contenues dans les eaux. Parmi les plus actifs, il faut citer les sels d'alumine et les sels ferriques.

Ajoutés à une eau contaminée, ces sels produisent un précipité qui entraîne la majeure partie des impuretés et, après dépôt, l'eau décantée peut être rejetée sans inconvénient dans les rivières.

Au point de vue agricole, ces procédés présentent les mêmes avantages que le procédé par irrigation. Il est, en effet, tout aussi rationnel de traiter ces eaux d'égout de façon à extraire les matières fertilisantes qu'elles renferment ; leur utilisation est d'ailleurs beaucoup plus pratique sous forme de résidus solides, que sous forme d'engrais liquides très dilués.

Du reste l'efficacité de ces procédés ne peut pas être mise en doute.

Le sulfate d'alumine, entre autres, proposé par M. Lechatelier et qui a été expérimenté par M. Durand-Claye, à l'usine de Clichy, sur les eaux de Paris, a donné d'excellents résultats.

Voici sur ce réactif l'opinion de M. Durand-Claye, à laquelle la compétence toute spéciale de l'auteur donne une grande valeur.

« Il fournit, dit M. Durand-Claye, une clarification rapide et pratique. L'eau s'écoulait des bassins parfaitement claire, sa transparence était suffisante pour qu'on pût lire des caractères d'imprimerie derrière une épaisseur d'eau de 10 centimètres.

« Les poissons vivaient parfaitement dans l'eau ainsi épurée.

« Elle s'écoule claire comme un ruisseau naturel si, après l'action du réactif, on la fait couler sur des meulières ou sur un gazon.

« Les boues n'ont pas d'odeur et sèchent sur le sol.

« Ce traitement n'a pas causé d'inconvénients. »

Des essais du même genre ont été faits en Angleterre avec le sulfate d'alumine et avec les sels ferriques et ont donné le même résultat.

Pourquoi donc après ces essais encourageants a-t-on rejeté les procédés chimiques ?

Cela tient uniquement aux prix élevés des réactifs, au coût élevé de l'épuration ainsi obtenue.

Ainsi M. Durand-Claye employait du sulfate d'alumine qui revenait alors, rendu à l'usine, à 11 francs les 100 kilogrammes, et il

fallait 200 grammes de ce réactif par mètre cube d'eau d'égout.

Le prix du réactif seulement, dépassait donc 2 centimes le mètre cube. On a trouvé que c'était beaucoup trop.

Or, le sulfate d'alumine, fabriqué par l'action de l'acide sulfurique sur les argiles ou la bauxite, produits peu coûteux, paraissait devoir rester le meilleur marché. On n'espérait donc aucun progrès dans cette voie de l'épuration chimique.

Les sels ferriques, dont l'action est au moins aussi efficace que celle des sels d'alumine, étaient, à cette époque, plus coûteux encore.

Mais on est parvenu depuis, à produire les sels ferriques très économiquement, au moyen des résidus de pyrite grillée. On peut obtenir ainsi le sulfate ferrique à un prix de revient bien inférieur à celui du sulfate d'alumine (1).

Le principal argument présenté contre l'emploi des procédés chimiques a donc disparu.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de rechercher si maintenant, pour l'épuration des eaux d'égout, le sulfate ferrique ne pourrait pas lutter avantageusement, même au point de vue du prix, avec le procédé d'épuration par le sol. C'est ce dont nous avons voulu nous rendre compte.

Voici d'abord quelques résultats d'expériences.

Grâce à la complaisance de M. Charles Girard, directeur du Laboratoire municipal, nous avons pu obtenir un échantillon des eaux d'égout de Paris.

Cet échantillon a été pris le 24 novembre dernier, vers 9 heures du matin, dans l'égoût collecteur de la rive droite, à environ 300 mètres avant l'arrivée en Seine.

Il n'avait pas plu depuis au moins trois jours.

Nous avons étudié l'action du sulfate ferrique sur cet échantillon d'eau à différents points de vue :

- 1° Au point de vue du degré d'épuration obtenue;
- 2° Au point de vue du fonctionnement et du prix de revient de l'épuration;
- 3° Au point de vue de l'écoulement, de l'utilisation et de la valeur des résidus.

L'eau des égouts de Paris tient en suspension un abondant dépôt, assez lourd, formé de matières terreuses et de matières organiques.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1892, t. 115, p. 51.

Ce dépôt se rassemble facilement et pourrait être séparé en grande partie dans un bassin de décantation.

On recueille ainsi par mètre cube, 1^{re},053 de produit sec, renfermant 1,08 0/0 d'azote.

Il nous a fallu, pour épurer cet échantillon d'eau, 100 grammes de sulfate ferrique par mètre cube, ce qui représente un demi-centime environ, soit un quart de ce que coûtait le sulfate d'alumine dans les expériences de M. Durand-Claye.

Le précipité formé se dépose rapidement et l'eau décantée est claire, limpide sans odeur, imputrescible. L'eau ainsi épurée, conservée depuis lors en flacon bouché est restée tout à fait limpide, n'a pris aucune odeur et n'a pas donné la réaction des sulfures. L'épuration est aussi complète qu'on puisse le désirer, c'est ce que montre l'analyse.

Avant l'épuration l'eau renferme en dissolution : 0^{re},600 de matières organiques par litre (évaluées en acide oxalique cristallisé), et, après l'action du réactif, seulement 0^{re},065.

On élimine donc environ les neuf dixièmes des matières organiques en dissolution et la totalité des matières en suspension.

Le précipité formé par le sulfate ferrique pèse, après dessiccation, 0^{re} 318 et renferme 2,18 0/0 d'azote. Si nous prenons ces résultats comme base et comme volume 400,000 mètres cubes d'eau à épurer par vingt-quatre heures, on arrive au nombre suivant :

L'épuration fournirait : 422,000 kilogrammes de boues naturelles sèches et 127,000 kilogrammes de boues ferriques sèches, soit au total 549,000 kilogrammes de résidus secs par jour.

C'est à peu près ce qu'on jette actuellement tous les jours à la Seine.

En comptant ces boues avec 50 0/0 d'eau environ, on arrive à la production 1,000,000 de kilogrammes de boues par vingt-quatre heures.

L'action épurante du sulfate ferrique s'explique facilement.

Lorsqu'on ajoute ce sel à une eau contaminée il est décomposé par les sels alcalins et alcalino-terreux que l'eau renferme toujours. L'oxyde ferrique ainsi précipité entraîne avec lui la totalité des matières en suspension, les matières albuminoïdes, avec lesquelles l'oxyde ferrique forme une combinaison, les matières colorantes avec lesquelles il forme des laques, les matières grasses provenant des savons qu'il décompose, les principes odorants et, entre autres, les sulfures qu'il fixe à l'état de sulfure de fer.

L'eau ainsi traitée, après avoir passé dans des bassins de décan-

tation suffisamment puissants, est, par suite, rejetée parfaitement claire, incolore, complètement désinfectée et imputrescible. Elle ne renferme plus qu'une faible portion des matières organiques contenues primitivement en dissolution.

Les impuretés de l'eau précipitées par le réactif sont retenues dans les bassins sous forme de résidus boueux.

Par le sulfate ferrique élimine-t-on les micro-organismes contenus dans l'eau ?

Les expériences que nous avons faites à ce sujet nous ont montré que les microbes eux-mêmes étaient entraînés avec le précipité dans une forte proportion.

L'oxyde ferrique précipité, qui est gélatineux, forme avec les matières organiques une sorte de laque qui entraîne les particules les plus ténues; il en résulte, en un mot, une sorte de collage de la liqueur.

On élimine ainsi de 60 à 90 0/0 des bactéries contenues dans l'eau. Il nous paraît difficile de faire mieux par tout autre procédé pratique et économique, appliqué à de grands volumes d'eau.

En somme, par le sulfate ferrique on est assuré d'avoir une épuration relative, il est vrai, mais en tout cas régulière et très suffisante.

On enlève, en effet, par ce procédé facilement les 9/10 environ des matières organiques contenues primitivement en dissolution. Est-on sûr d'atteindre toujours ce résultat par l'irrigation faite d'une façon continue sur les mêmes terrains ?

Dans la pratique il n'est pas possible, de pousser l'épuration au delà de certaines limites. Quoi qu'on fasse il est impossible de rendre aux eaux d'égout les qualités des eaux potables. Tout ce qu'on peut proposer c'est de faire disparaître l'infection et de rejeter des eaux claires et imputrescibles.

Le sulfate ferrique présente en outre l'avantage de donner un résultat très régulier, toujours le même, qu'on peut obtenir en tout temps et partout.

Voilà donc ce que peut donner le procédé au sulfate ferrique.

Mais ce procédé est-il pratique; peut-il être appliqué aux grandes villes, à un débit journalier aussi considérable que celui des égouts de Paris ?

A cela nous répondrons par les essais qui ont été faits sur l'eau de l'Espierre, à l'usine de Grimonpont, près Roubaix.

On a pu fonctionner d'une façon continue et avec la plus grande facilité pendant cinq semaines, à raison de 20,000 mètres cubes environ par jour. On n'a constaté aucun inconvénient, on n'a ren-

contré aucune difficulté et l'eau de l'Espierre est beaucoup plus impure et autrement difficile à épurer que l'eau des égouts de Paris.

L'épreuve a été absolument concluante et a donné entière satisfaction. Pareil résultat n'a été obtenu par aucun autre procédé. Il ne peut rester aucun doute sur sa valeur; c'est actuellement le plus simple, le plus pratique.

L'installation nécessaire pour le traitement des eaux par le sulfate ferrique serait, en effet, beaucoup plus modeste que celle du procédé par irrigation. Ce système d'épuration des eaux d'égout a l'avantage de n'exiger qu'une surface restreinte, une installation peu coûteuse; il peut fonctionner en toute saison.

L'application du procédé demanderait une ou plusieurs usines dans lesquelles les grands collecteurs amèneraient l'eau à épurer et où se ferait tout le travail. L'eau des égouts ne ferait que traverser l'usine où elle laisserait toutes les impuretés qu'elle renferme. Cette usine comprendrait d'abord les appareils nécessaires très simples d'ailleurs, pour la dissolution du sulfate ferrique.

L'eau serait alors additionnée d'une quantité convenable de cette solution et ensuite refoulée par des pompes dans les bassins de décantation d'où elle s'écoulerait à la Seine d'une façon continue, parfaitement claire et purifiée.

La force motrice nécessaire serait relativement faible; il suffirait en effet d'élever l'eau de quelques mètres.

Il faudrait, il est vrai, de vastes bassins de décantation, mais encore d'une superficie extrêmement faible si on la compare aux surfaces de terrains qu'exige l'autre procédé?

Du reste, de telles installations existent, et ont fonctionné par ce système; il suffirait de les reproduire à une plus grande échelle.

Pour donner une idée de l'installation nécessaire, nous prendrons comme exemple l'usine de Grimonpont, qui a été construite par MM. les Ingénieurs des Ponts et Chaussées, pour un traitement journalier de 40,000 mètres cubes, d'une eau plus impure.

Il faudrait pour Paris une usine dix fois plus grande ou plusieurs usines plus petites qui, ensemble, équivaldraient à celle-là.

Il n'y a là rien d'impossible. Certes à Paris on a entrepris et mené à bien des travaux beaucoup plus importants. Du reste, les travaux nécessaires pour l'application du procédé, par irrigation sont autrement considérables.

Mais, dans l'application du procédé au sulfate ferrique, on se

trouve en présence d'une nouvelle difficulté, qui réside dans la masse considérable des dépôts boueux arrêtés dans les bassins de décantation. Nous estimons la quantité de boue, produite par vingt-quatre heures dans le traitement de · eaux de Paris à 1,000,000 de kilogrammes, soit environ 1,000 mètres cubes, qu'il faudrait écouler d'une façon régulière.

Ceci est indispensable pour permettre un fonctionnement continu. C'est évidemment la grande objection qu'on fera au système; nous ne l'ignorons pas; mais cette difficulté n'est pas insurmontable, loin de là.

Il y a d'abord une solution toute indiquée, qui peut être appliquée immédiatement, car le matériel nécessaire existe et fonctionne. Cette solution, la voici :

L'amoncellement des matières solides, déversées par le collecteur dans le lit de la Seine, a nécessité la création d'un service de dragages, destiné à empêcher la formation de bancs de dépôt, et à maintenir le chenal de navigation à son profil constant. Ce service, dont l'importance augmente chaque année, exige un matériel spécial.

Deux dragues à vapeur doivent déjà travailler pendant toute l'année devant le débouché du collecteur. Elles remplissent des chalands d'une contenance de 80 mètres cubes qui sont ensuite remorqués jusqu'à la décharge, installée à environ 6 kilomètres en aval, le long des rives sur les terrains bas. Là un élévateur flottant opère la vidange des chalands, prend leur contenu et le dépose sur les berges.

On peut enlever ainsi 1,200 à 1,500 mètres cubes de boue par jour.

Ce matériel pourrait servir pour l'enlèvement des boues d'épuration.

Les dépôts obtenus avec le sulfate ferrique sont semi-fluides; la vidange des bassins pourrait donc se faire sans difficulté au moyen de pompes. Il serait facile de refouler ainsi ces produits dans les chalands, qui les transporteraient plus loin, pour être déversés sur les berges de la Seine, dans les endroits où on dépose actuellement les boues enlevées par les dragueuses. On s'en débarrasserait ainsi régulièrement.

Leur dessiccation peut se faire sur le sol sans inconvénient, sans dégagement d'odeur et assez rapidement en quelques semaines.

On créerait ainsi sur les rives de la Seine d'excellents terrains de culture. Ces boues grossièrement séchées constituent, en effet,

un excellent terreau, riche en azote, qui peut être utilisé immédiatement.

Du reste, si c'était nécessaire, on pourrait installer dans l'usine même des appareils mécaniques pour comprimer et sécher les boues à leur sortie des bassins, au fur et à mesure de leur production. De tels appareils existent.

Le procédé au sulfate ferrique, appliqué aux eaux de Paris serait plus simple, en ce qui concerne le travail des résidus, que dans le cas des eaux de l'Espierre; les boues ne renfermant que des traces de matières grasses, le traitement par le sulfuro de carbone, nécessaire sur les résidus de l'Espierre, serait ici inutile.

Les boues provenant de l'épuration des eaux d'égout de Paris, pourraient donc être livrées directement à l'agriculture. Les engrais de cette nature se vendent couramment. Aussi il y a tout lieu d'espérer qu'on arriverait à s'en débarrasser facilement.

Voyons maintenant quel serait le prix du traitement. Dans tous les cas l'épuration des eaux d'égout de Paris entraînera de fortes dépenses et il est certain que la ville devra faire de gros sacrifices pour arriver à un résultat.

Quoi qu'il en soit, le procédé par le sulfate ferrique est certainement le plus économique,

Dans ce procédé, les frais de premier établissement et de fonctionnement seraient évidemment beaucoup moins élevés que dans le système d'épuration par le sol. Il est facile de s'en rendre compte.

L'eau ne devant être élevée que de quelques mètres, il ne faudrait pas des moteurs aussi puissants et il en résulterait déjà une grande économie sur le matériel et le combustible.

La dépense en réactif s'élèverait à peine à un demi-centime par mètre cube, et nous estimons qu'il faudrait au maximum de 600.000 à 700.000 francs de sulfate ferrique par an. Il faut ajouter les frais de manipulation et de transport des boues qui équivaldraient à peu près aux frais de dragages actuels.

Mais les résidus seront peu à peu acceptés et même demandés par l'agriculture et on peut espérer, par la vente d'une partie ou de la totalité de ces boues, arriver à diminuer progressivement les frais de l'opération.

En résumé, le système d'épuration des eaux d'égout par le sulfate ferrique est pratique et efficace.

Il présente les mêmes avantages au point de vue agricole que le procédé par irrigation.

Il a sur lui cette supériorité de n'exiger qu'une surface restreinte et une installation moins coûteuse,

Il donne des résultats d'une régularité parfaite et il supprime toute inquiétude au sujet du fonctionnement en grand et du résultat.

Il est possible en tout temps et partout, quel que soit le volume d'eau à épurer.

Enfin cette solution est actuellement la moins onéreuse.

Avec le sulfate ferrique on tient, croyons-nous une solution tout à fait générale, complète et réellement pratique de ce problème, depuis si longtemps à l'étude, de l'épuration des eaux d'égout.

Nous avons la conviction que ; par la modicité de son prix et l'action remarquable qu'il a sur les eaux contaminées, ce sel est appelé à rendre les plus grands services pour l'épuration des eaux, car le problème, dont on se préoccupe à Paris depuis si longtemps, se pose également dans toutes les grandes villes.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la composition des sels employés comme condiment par les populations voisines de l'Ouhangui ; J. DYBOWSKI et DEMOUSSY (C. R., 1893, t. 116, p. 398). — A défaut de chlorure de sodium, les Bonjos se servent, pour assaisonner leurs aliments, des sels obtenus par lessivage des cendres de certaines herbes choisies avec soin.

Ces cendres renferment :

Chlorure de potassium.....	67,98
Sulfate de potasse.....	28,73
Carbonate de potasse.....	1,17
Matières insolubles.....	1,65
	99,53

Chez les Tokbos, près de la rivière Kemo, on a trouvé la composition suivante :

Chlorure de potassium.....	64,26
Sulfate de potasse.....	29,28
Carbonate de potasse.....	4,26
Matières insolubles.....	0,75
	99,55

Chez les N'gapons, vallée du Chari :

Chlorure de potassium.....	53,96
Sulfate de potasse.....	36,87
Carbonate de potasse.....	7,35
Matières insolubles.....	1,25
	99,43

Il est à remarquer que ces sels ne renferment pas trace de chlorure de sodium, et ce qui est plus singulier encore, les Sénégalais de la mission, non accoutumés à ce condiment indigène, l'employaient sans qu'on eût à constater d'influence fâcheuse.

P. A.

Essai d'une méthode générale de synthèse chimique. Formation des corps nitrés; RAOUL PICTET (*C. R.* 1893, t. 116, p. 815. — Il résulte des expériences citées que les nitrifications de la naphthaline, du phénol et du toluène sont profondément modifiées par l'emploi des basses températures combinées avec l'utilisation des énergies électriques introduites de l'extérieur.

P. A.

Sur un chlorobromure de fer; C. LENORMAND (*C. R.*, 1893, t. 106, p. 820). — Ce chlorobromure, FeCl^2Br ou $\text{Fe}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$ peut s'obtenir par l'action du brome sur le protochlorure de fer anhydre ou hydraté.

A froid, l'action du brome sur le chlorure ferreux anhydre est très lente. En tube scellé et à 100° , si l'on opère avec un excès de brome (10° pour 2 gr. environ de protochlorure de fer), au bout de vingt-quatre heures, on voit des cristaux commencer à se former par sublimation sur la partie du tube non baignée par la substance primitive; au bout de quarante-huit heures de réaction, la quantité du produit a beaucoup augmenté; après cinq jours, tout le protochlorure de fer se trouve transformé en un produit volatil et cristallisé, que le brome en excès ne dissout pas.

Ces cristaux, auxquels l'analyse assigne la formule citée plus haut, sont de couleur foncée et d'aspect mordoré; ils sont verts par reflexion et complètement opaques, même sous la plus faible épaisseur.

Ce composé est très déliquescent et très soluble dans l'eau; la dissolution dans très peu d'eau entraîne un dégagement de chaleur important. Il se dissout également dans l'alcool et l'éther; ce dernier dissolvant permet d'en reconnaître rapidement la pureté, le protochlorure de fer anhydre y étant insoluble. Le chloroforme, le benzène et le toluène dissolvent notablement le chlorobromure ferrique; le sulfure de carbone ne paraît pas le dissoudre, cependant il se colore en jaune très clair. Enfin, ce composé est dissociable par la chaleur; déjà, à la température ordinaire, il tend à perdre un peu de brome, mais à la température d'un bec Bunsen il le perd entièrement, fond, et laisse un résidu de protochlorure de fer anhydre. Il est cependant aisément sublimable quand on le chauffe en tube scellé avec un léger excès de brome; c'est ainsi qu'on l'obtient le plus nettement cristallisé.

Une solution neutre de protochlorure de fer dissout rapidement le brome en s'échauffant fortement.

Si on laisse pendant huit jours cette solution de protochlorure de fer en présence du brome et qu'on enlève ensuite l'excès non combiné de ce dernier, en abandonnant le tout sous une cloche avec une solution concentrée de soude, on a une liqueur tenant en dissolution le composé $\text{Fe}^2\text{Cl}^2\text{Br}$. Tout au moins, l'analyse qui en a été faite au moment même où elle venait de perdre l'odeur du brome correspond à cette composition. Le rapport des éléments Br, Cl, Fe a été trouvé le même que celui existant dans le composé $\text{Fe}^2\text{Cl}^2\text{Br}$.

La solution de chlorobromure ferrique est d'un rouge très foncé lorsqu'elle est concentrée, jaune quand elle est étendue. Elle est acide et tient en dissolution de l'oxyde de fer à l'état colloïdal. Les faits montrent que le composé $\text{Fe}^2\text{Cl}^2\text{Br}$ formé d'abord, ainsi que le prouvent les données analytiques, est décomposé par l'eau aussitôt après sa formation. D'ailleurs la liqueur dissout abondamment le sesquioxyde de fer récemment préparé. A l'air libre et déjà après une semaine d'exposition, elle perd du brome.

P. A.

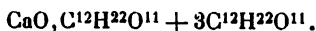
CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les sucrates de chaux; P. PETIT (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 823). — Les quantités de chaux dissoutes par un liquide sucré varient avec la température, la durée de contact et la concentration; de plus, comme l'a montré M. Berthelot (*Annales de chimie et de physique* (3), t. XLVI), il faut tenir compte de la chaux dissoute par l'eau, comme si celle-ci était seule.

On peut arriver à une action rapide et mesurable au calorimètre, en employant des dissolutions qui contiennent respectivement par litre 1 molécule CaCl_2 , 1 molécule saccharose et 2 molécules de soude. On mélange dans le calorimètre les deux premières et l'on y verse une quantité équivalente de soude. En tenant compte de la chaleur dégagée par la précipitation de l'hydrate de chaux et de l'action du sucre sur le chlorure de sodium, on peut démontrer facilement l'existence de différents hydrates.

À la température ordinaire, il existe seulement deux sucrates de chaux $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}, \text{CaO}$ et $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}, 2\text{CaO}$. Pour des solutions étendues jusqu'à 4 0/0 de sucre, il se fait à peu près uniquement du sucrate monocalcique.

Ce sucrate peut d'ailleurs se combiner au saccharose : en mélangeant les solutions des deux corps, on obtient des dégagements de chaleur, indiquant la formation du composé



P. A.

Sur la constitution des phénates alcalins hydrates; DE FORCRAND (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 437). — L'étude thermique des phénates a confirmé les formules données dans un mémoire précédent. Les phénates ont pour formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{OM} + n\text{H}^2\text{O}$ et non $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}, \text{MHO}, n\text{H}^2\text{O}$.

P. A.

Sur les phénates alcalins polyphénoliques; DE FORCRAND (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 586). — On sait qu'il est impossible de préparer directement les phénates $\text{C}^6\text{H}^5\text{NaO}$ et $\text{C}^6\text{H}^5\text{KO}$ par l'action des métaux alcalins. La dissolution s'arrête avant qu'un atome du métal ait remplacé l'hydrogène dans une molécule de phénol; on obtient une masse cristallisée, dont

l'étude présente des difficultés spéciales. Le phénol cristallise avec la combinaison formée et la séparation est impossible.

L'auteur a eu recours, pour caractériser ces composés, à la méthode suivante :

On fait des dissolutions de 1 atome de métal dans 2, 3, ..., 7, 8 molécules de phénol. La masse cristallisée homogène qu'on obtient est dissoute dans l'eau du calorimètre. On mesure aussi la chaleur dégagée dans l'état dissous pour produire le même état final. On déduit de ces expériences la chaleur dégagée dans l'état dissous pour produire le même état final. On déduit de ces expériences la chaleur dégagée dans l'état solide par l'union de 1, 2, ..., 6, 7 molécules de phénol avec les phénates.

S'il existe une seule combinaison $C^6H^5MO + nC^6H^6O$, on doit trouver : Pour nC^6H^6O , un nombre Q ; pour $(n-1)C^6H^6O$ et $(n+1)C^6H^6O$, Q' et Q'' , tels que

$$Q' < Q \quad \text{et} \quad Q'' = Q;$$

au dessous de n les quantités de chaleur sont proportionnelles au nombre de molécules ajoutées.

S'il y a plusieurs combinaisons, deux par exemple, avec n et n' C^6H^6O ($n' > n$), on aura d'abord, au-dessous de n , des quantités proportionnelles au nombre de molécules ajoutées ; de n à n' , des quantités croissantes dont les différences seront constantes ; puis, à partir de n' , des nombres constants.

Il a ainsi trouvé qu'il existe une combinaison $C^6H^5KO, 3C^6H^6O$ et qu'il n'en existe pas avec un nombre de molécules de phénol plus grand ou plus petit.

Avec le sodium, il existe deux combinaisons



L'auteur fait remarquer :

1° Que le rapport $\frac{1}{3}$ est très fréquent pour ces combinaisons d'addition ; un très grand nombre de sels, d'alcoolates, se combinent à 3 molécules d'eau, d'acide ou d'alcool.

2° Que très souvent le dérivé sodé forme deux composés successifs, tandis que le dérivé potassé n'en produit qu'un seul.

3° Que les dérivés potassés fixent les molécules ajoutées avec plus d'énergie que les dérivés sodés.

4° Que ceux-ci peuvent se combiner avec un plus grand nombre de molécules que les dérivés potassés.

P. A.

Sur l'isomérisie des acides amido-benzoïques ;
WECHSNER DE CONINCK (*C. R.*, 1893, t. **116**, p. 510, 588 et 758). — Voici les poids d'acides ortho, méta ou paraamidobenzoïques dissous dans 10 centimètres cubes de dissolvant, vers 10°, au bout de deux heures.

Dissolvant.	Ortho.	Méta.	Para.
Acide chlorhydrique.....	0,929 ^{gr}	1,283 ^{gr}	0,980 ^{gr}
— bromhydrique.....	0,125	0,050	0,075
— iodhydrique.....	0,589	0,574	1,193
— azotique étendu.....	0,877	0,105	0,148
— sulfurique.....	0,380	0,336	0,382
— acétique étendu.....	0,037	0,076	0,045
— acétique cristallisable.....	0,896	0,778	0,810
Ammoniaque étendue.....	1,155	1,389	1,148
Eau de chaux étendue.....	0,079	0,082	0,076
Eau de baryte concentrée.....	0,006	0,275	0,184
Ligroïne légère.....	0,000	0,000	0,000
Benzène.....	0,018	0,000	0,006
Sulfure de carbone.....	0,030	0,002	0,001
Éther acétique.....	1,169	0,112	0,704
Eau.....	0,034	0,056	0,033
Éther.....	1,084	0,170	0,611
Alcool à 90°.....	1,070	0,220	1,130
Alcool méthylique.....	"	0,404	"
Acétone.....	"	0,621	"
Iodure de méthyle.....	"	0,004	"
Iodure d'éthyle.....	"	0,001	"
Chloroforme.....	"	0,007	"

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 23 JUIN 1893.

Présidence de M. A. COMBES.

Est proposé comme membre non résidant :

M. A. GARDAIR, directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, présenté par MM. A. COMBES et A. BÉHAL.

La Société a reçu d'un donateur anonyme les ouvrages suivants :

NORMANDY, *Tableaux d'analyse chimique* ;

Recueil de thèses de physique et de chimie : Thèses de Dumas, Balard, Cahours, Pasteur, Riche, etc. ;

ROBIN et VERDEIL, *Chimie anatomique*, 3 volumes et 1 atlas ;

LAURENT : *Méthode de chimie* ;

CHEVREUL : *Corps gras* ;

CHAUDET : *Manuel de l'essayeur* ;

PAYEN, *Substances alimentaires* ;

WITTSTEIN : *Organic constituents*.

M. COMBES regrette de ne pouvoir remercier directement le généreux donateur. Il signale comme particulièrement intéressant le *Recueil de thèses* où se trouvent rassemblés tant de noms illustres.

M. MULLER s'est proposé de faire quelques vérifications de la formule de Clapeyron. Il expose la méthode suivie et les résultats auxquels il est arrivé.

M. GUERBET a fait agir l'acide iodhydrique de densité 2 à 200° sur l'acide campholique et a obtenu un mélange de carbures qui, après agitation prolongée à l'acide sulfurique fumant et distillation fractionnée du résidu, lui a fourni un carbure en C⁹H¹⁸, bouillant à 136-138°. Ce carbure possède des propriétés identiques à celles

de l'hexahydromésitylène ; il donne comme lui par nitration le trinitromésitylène fondant à 230-232°. La solution sulfurique lui a fourni de l'acide pseudocumènesulfonique fondant à 111-112°.

M. LEMARCHANT présente deux exemplaires de son ouvrage : *Réaction de chimie minérale en quatre tableaux synoptiques*, indiquant en outre les solubilités, et par cela même conduisant aux séparations des corps.

M. MATIGNON étend aux substitutions de radicaux alcooliques et de substitutions nitrées les conclusions auxquelles il est arrivé précédemment sur les substitutions liées à l'azote ; il s'appuie sur la loi connue de M. Berthelot relative à la valeur de chaleur de combustion des éthers en fonction de celle des corps générateurs. Il termine en en faisant application à l'étude des explosifs.

M. BÉHAL expose, au nom de M. Auger et au sien, les résultats qu'ils ont obtenus en faisant réagir le chlorure de malonyl sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. Ils ont opéré avec le toluène, l'éthylbenzène, les trois xylènes, le mésitylène, le cymène et le naphthalène.

La réaction donne naissance :

1° A une monocétone du type $R-CO-CH^3$;

2° A une dicétone du type $R-CO-CH^3-CO-R$;

3° A des carbures provenant de l'enlèvement et de la refixation des chaînes latérales des carbures, sur lesquels on a opéré.

L'auteur décrit le mode de préparation et les réactions générales des dicétones et des monocétones.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 105. — Sur la fixation du groupement $=CH^2$ dans certains dérivés amidés ; par M. A. TRILLAT.

En faisant agir la formaldéhyde sur les solutions aqueuses non acidulées des amines primaires et secondaires de la série grasse et aromatique, j'ai obtenu une série de composés qui peuvent être représentés par les formules générales :

(1)



pour les amines primaires, et



lorsqu'on opère avec les amines secondaires. Tous ces composés se présentent sous la forme de poudre amorphe ou de cristaux plus ou moins bien définis et dont le point de fusion n'est généralement pas très net. Chauffés en présence d'un acide ou d'un alcali, la formaldéhyde se dégage de la plupart de ces combinaisons. En opérant ainsi en solution aqueuse, j'ai pu obtenir non seulement les anhydro dérivés de l'aniline et de la phénylhydrazine, déjà étudiés, mais une foule d'autres, tels que les dérivés de la méthylamine $AzCH^3=CH^3$, de la benzidine $CH^3=AzC^6H^4C^6H^4Az=CH^3$, de la monométhylaniline $(C^6H^5AzCH^3)^3:CH^3$, de la naphtylamine $C^{10}H^7Az:CH^3$, de la phénylnaphtylamine $(C^{10}H^7C^6H^5Az)^2CH^3$, etc. Cette action semble être générale et en attendant de donner une monographie de ces corps, j'indiquerai dans ces deux notes les transformations que subissent celles des matières colorantes qui contiennent des hydrogènes libres fixés à l'azote. Ce cas se rencontre très souvent : c'est ainsi qu'en dehors de la rosaniline, j'ai pu opérer sur beaucoup de couleurs dérivées des groupes de l'azine, de l'acridine, etc., et même sur les matières colorantes azoïques amidées. Toutes ces couleurs subissent des transformations intéressantes et je crois utile de les signaler.

Hypothèse sur la constitution des couleurs transformées. — Si nous admettons avec certains chimistes que la composition de l'anhydro-formaldéhydylaniline ait la constitution $C^6H^5Az:CH^3$, il est à supposer que pour des molécules de corps plus complexes, le diamidodiphénylméthane, par exemple, le produit résultant de la condensation avec la formaldéhyde serait par analogie :



et que celle du produit dérivé de la rosaniline serait :



Dans le but d'éclaircir un peu cette hypothèse, j'ai fait agir l'aldéhyde formique sur la paraleucaniline. En dissolvant la paraleucaniline dans un mélange d'eau et d'alcool, on obtient, à froid, par simple addition de formaldéhyde un précipité blanc, fondant vers 198°, amorphe et bleuisant légèrement à l'air. Soumis à

l'analyse, il a donné les résultats suivants que nous comparerons avec ceux fournis par la formule de la leucaniline :

	Leucaniline $C^{10}H^{10}Az^2$.	Leucaniline transformée.
C.....	78.89	79.89
H.....	6.57	6.72
Az.....	14.53	13.45

Si nous rapprochons maintenant les chiffres obtenus de ceux fournis par la leucaniline dans laquelle il y aurait eu une, deux ou trois soudures avec le résidu $=CH^2$, on voit que la formule se rapprocherait sensiblement de la leucaniline contenant deux groupes $=CH^2$.

	Leucaniline transformée.	Leucaniline $C^{10}H^{12}Az^2(CH^2)^2$.
C.....	79.89	80.51
H.....	6.72	6.07
Az.....	13.45	13.41

D'autre part, dans l'espérance d'obtenir une leucaniline plus riche en groupe $=CH^2$, j'ai fait agir la formaldéhyde sur la leucaniline, mais cette fois en présence d'un acide. Le dosage de l'azote a donné pour le nouveau produit :

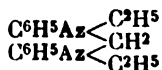
Az..... 13.45

En comparant ce chiffre avec celui précédemment trouvé pour la leucaniline transformée, on voit qu'il n'a pas changé et que la condensation n'est pas allée plus loin. Cependant, ce dernier produit est insoluble dans les acides, tandis que le premier est facilement soluble dans les acides étendus. Je ferai remarquer, à ce propos, qu'il y a là une certaine analogie avec les produits de condensation des phénols et même de certaines amines avec la formaldéhyde où l'on a des modifications solubles ou insolubles selon que l'on opère en présence ou non d'un acide.

Il semble donc résulter de ces expériences que la fixation du groupe $=CH^2$ n'est pas complète sur une molécule complexe et que par l'action de l'aldéhyde sur certains dérivés amidés, on obtient probablement un mélange de produits plus ou moins méthylénés, comme cela a lieu, d'ailleurs, pour les éthylations et les benzylations.

Il reste à déterminer comment a lieu la soudure du groupe $=CH^2$ lorsqu'on se trouve en présence de deux hydrogènes libres, mais appartenant à deux groupes phényliques différents. Pour cela, j'ai fait agir la formaldéhyde sur une amine secondaire. En opérant

avec la monoéthylaniline qui donne un produit cristallisé avec la formaldéhyde, j'ai obtenu à l'analyse des chiffres concordants avec la formule :

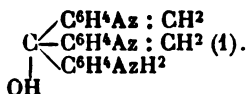


Il est donc à supposer, d'après l'analogie, que lorsque la formaldéhyde agit sur un corps amidé, dont un seul hydrogène est libre, deux molécules de ce corps entrent en combinaison.

N° 106. — Nouvelle série de matières colorantes ;

par **M. A. TRILLAT.**

Dérivé de la rosaniline



M. Lauth avait déjà trouvé que l'aldéhyde acétique agissait sur la rosaniline en présence d'un acide minéral. Il supposa que la nouvelle couleur était constituée par la fixation du résidu éthylénique C^2H^4 , ce qui, en effet, paraîtrait probable d'après l'analogie des résultats obtenus avec l'aldéhyde formique. Le violet de M. Lauth, désigné sous le nom de *violet à l'aldéhyde*, est une magnifique couleur violette, mais douée d'une instabilité remarquable à la lumière. Le violet à l'aldéhyde formique a la même propriété d'instabilité que le précédent et la même pureté de ton.

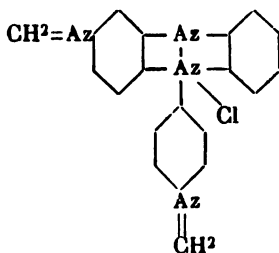
On l'obtient en dissolvant 50 grammes de rosaniline dans 200 grammes d'eau et 25 grammes d'acide sulfurique. Lorsque la dissolution est complète, on ajoute 25 grammes d'une dissolution de formaldéhyde à 40 0/0 et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la nuance du produit ne change plus. Il faut plusieurs heures pour arriver à ce résultat. La couleur est ensuite précipitée en base et lavée. Elle se présente sous forme de poudre brune douée de reflet métallique, très soluble dans les acides étendus. Les sels teignent les tissus en violet bleu : la couleur se fixe très bien sur coton non mordancé et offre une très grande résistance au lavage. Mais tout l'intérêt de ces propriétés disparaît devant l'instabilité de cette couleur : après une heure d'exposition au soleil, les teintures deviennent gris-ardoise.

(1) Nous supposons que le violet à la formaldéhyde est surtout constitué par la rosaniline dont deux groupes phényliques auraient subi la transformation.

Dérivé de la rosaniline sulfonée.

L'action de la formaldéhyde sur la rosaniline sulfonée n'est pas la même. Sa condensation est beaucoup plus longue : tandis que la formaldéhyde agit très rapidement, même sur une solution aqueuse de fuchsine, la solution de fuchsine acide ne subit aucune transformation. Il faut opérer en présence d'un grand excès d'acide sulfurique : on n'arrive pas à la nuance bleue du violet précédent, mais on obtient un violet rouge analogue au violet de Paris. La purification du nouveau violet acide est difficile parce qu'il se forme beaucoup de résidus.

La couleur a toutes les propriétés d'une couleur acide : contrairement au violet précédent, elle est stable à la lumière. Cette différence est étrange, elle ne peut provenir que de l'influence du groupe SO^3 . Peut-être cette couleur a-t-elle une autre constitution résultant précisément de la présence du sulfo-groupe.

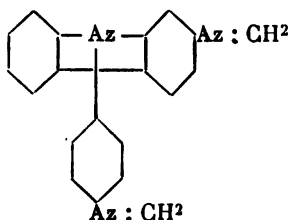
Dérivé de la safranine

La transformation des groupes phéniliques s'opère très facilement dans la safranine.

100 grammes de safranine sont dissous dans un grand excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On ajoute à une température de 30° à 40° , 35 grammes de formaldéhyde à 40 0/0. Cette addition se fait en une heure : on continue de chauffer encore le même temps. A ce moment, la nuance ne change plus ; on peut constater la marche de l'opération en prenant de temps en temps une tâte que l'on dissout dans beaucoup d'eau. Le produit de la réaction est étendu à l'eau, filtré et précipité en base. Celle-ci, dissoute dans les acides, est précipitée en sel par le chlorure de sodium. Les sels se présentent sous forme de poudre cristalline à reflets métalliques brillants. Ils se dissolvent en donnant une belle coloration mauve : la dissolution teint le coton non mordancé ; la toin-

ture est incomparablement plus résistante au lavage que celle de la safranine, mais plus terne.

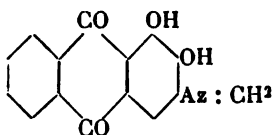
Dérivé de la chrysaniline



On opère d'une manière tout à fait analogue à la précédente pour obtenir ce nouveau composé.

Les sels de la chrysaniline transformée sont peu solubles dans l'eau : ils teignent la soie, la laine et le coton en rouge brique. Les teintures ont les mêmes propriétés que celles de la phosphine.

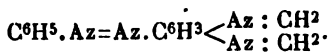
Dérivé de la β -amidoalizarine



L'aldéhyde formique agit également sur les dérivés amidés de de l'alizarine. La β -amidoalizarine est dissoute dans de l'acide sulfurique : on ajoute en refroidissant l'aldéhyde formique en solution très concentrée : il est préférable d'employer le trioxyméthylène. Le mélange prend une teinte bleue. La β -amidoalizarine transformée donne des nuances légèrement plus violacées que le type.

Dérivés azoïques.

1^{re} Exemple. — Chrysoïdine transformée :

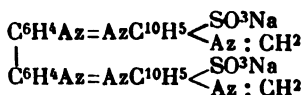


20 grammes de chrysoïdine sont dissous dans 150 grammes d'eau et chauffés au bain-marie pendant quatre à cinq heures avec 5 grammes d'aldéhyde formique à 40 0/0. La nouvelle chrysoïdine est ensuite purifiée par les moyens ordinaires : cette purification est assez difficile par suite de la formation de résidus. La présence d'un alcali régénère la chrysoïdine type.

Les sels de la chrysoïdine transformée teignent les tissus en une nuance légèrement plus rouge que le type : les teintures résistent davantage au lavage.

2° *Exemple.* — Rouge Congo.

La formaldéhyde (1) agit directement sur la solution aqueuse de Congo, même à froid. La chaleur active la transformation. La couleur rouge du Congo devient de plus en plus jaune. La nouvelle couleur isolée a la propriété des couleurs substantives : elle teint les tissus en jaune. Par analogie, avec les couleurs précédentes, on peut supposer que sa constitution répond à la formule :



(Travail du laboratoire de M. Schützenberger, Collège de France.)

N° 107. — Sur quelques acétones dérivées de l'acide acrylique;
par M. Ch. MOUREU.

Parmi les nombreux modes d'obtention des acétones, les plus importants sont les trois suivants :

1° Distillation sèche des sels de calcium ;

2° Action des radicaux organométalliques du zinc sur les chlorures d'acides ;

3° Action des chlorures d'acides sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai appliqué chacune de ces méthodes à l'acide acrylique, dans l'espoir d'obtenir les acétones $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$, qui sont les plus simples des acétones non saturées, et dont on ne connaît pas encore un seul exemple. Comme complément, j'ai étudié aussi la distillation sèche d'un mélange d'acrylate et de formiate de calcium, afin de voir si la méthode générale de formation des aldéhydes due à Piria réussissait dans le cas de l'acide acrylique.

Distillation sèche de l'acrylate de calcium.

On opère sur 20 grammes de sel et dans un courant de gaz carbonique sec. En traitant ainsi 120 grammes d'acrylate, on recueille 10 grammes environ d'un liquide séparé en deux couches. La couche inférieure est de l'eau, la couche supérieure est noirâtre. On soumet cette dernière à l'action d'un courant de vapeur d'eau,

(1) L'action de la formaldéhyde s'exerce même sur certaines indulines : les nouvelles teintures sont généralement plus bleues.

qui entraîne 3 grammes environ d'un liquide plus léger que l'eau. Ce liquide, séché sur le chlorure de calcium, ne présente aucun point fixe à l'ébullition. Il m'a d'ailleurs été impossible d'y constater les caractères des acétone.

On peut conclure de là que le procédé classique de préparation des acétones par la distillation sèche des sels de calcium ne s'applique pas dans le cas de l'acide acrylique.

*Distillation sèche d'un mélange équimoléculaire d'acrylate
et de formiate de calcium.*

L'opération est conduite comme dans l'expérience précédente; c'est à peine si au début on sent l'acroléine. Comme l'action bien connue de ce corps sur les organes de l'odorat et de la vue en est à coup sûr le réactif le plus sensible et le plus caractéristique, on peut conclure que la méthode de Piria ne donne que des traces d'acroléine avec l'acide acrylique. Il est probable cependant que la réaction se fait tout d'abord dans le sens prévu par la théorie, et qu'une certaine proportion d'acroléine prend naissance; comme elle est éminemment instable, et que la température à laquelle on est obligé de chauffer le mélange des deux sels est beaucoup trop élevée, elle se détruit ou se polymérise au fur et à mesure qu'elle se produit.

Le liquide recueilli à la distillation, d'ailleurs en proportion très faible, ne présente aucun point fixe à la distillation.

Action du zinc-éthyle sur le chlorure d'acryle.

On verse goutte à goutte la quantité calculée de zinc-éthyle sur le chlorure d'acryle dissous dans quatre volumes d'éther absolu, en prenant les précautions d'usage. La réaction est très vive; on refroidit énergiquement. Dès que tout le zinc-éthyle a été ajouté, on constate, à la disparition totale de l'odeur de chlorure d'acryle, que la réaction a été complète. On verse immédiatement le produit dans de la glace, et on termine l'opération pour extraire l'acétone comme on le fait habituellement dans des opérations analogues.

En traitant par portion de 10 grammes 60 grammes de chlorure d'acryle, on obtient 1 gramme environ d'une huile plus légère que l'eau absorbant facilement le brome; elle donne avec la phénylhydrazine un composé cristallisé blanc, fondant à 134-135°. Les chiffres trouvés à l'analyse ne correspondent pas à la formule de l'hydra-

zone $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{C}^2\text{H}_5$
 $\parallel$
 $\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}_5$, qui aurait dû se former. Ce corps prend

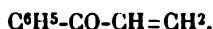
d'ailleurs naissance en trop petite quantité pour que j'aie pu songer à établir sa constitution.

En examinant les résidus de la réaction du zinc-éthyle sur le chlorure d'acryle, on trouve une masse poisseuse, non cristallisée, non distillable sans décomposition.

En résumé, la réaction des chlorures d'acides sur les composés organométalliques du zinc, qui conduit si facilement aux acétones avec la plupart des acides, ne donne aucun résultat net dans le cas de l'acide acrylique. Il est vraisemblable que l'acétone non saturée n'est pas stable en présence du chlorure de zinc formé, et qu'elle se polymérise au fur et à mesure sous l'influence de cet agent de condensation.

Action du chlorure d'acryle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Phénylvinylcétone, vinylbenzoyle (Propénoylbenzène).



Préparation. — On prend :

Chlorure d'acryle.....	20 ^{gr}
Benzène.....	34
Chlorure d'aluminium.....	20
Sulfure de carbone.....	60

Le chlorure d'acryle, dissous dans le benzène, est versé goutte à goutte sur le mélange de sulfure de carbone et de chlorure d'aluminium. On agite sans cesse ; la masse s'échauffe légèrement. On plonge de temps en temps dans de l'eau froide le vase dans lequel se fait la réaction. Dès que le dégagement d'acide chlorhydrique s'arrête, on le laisse revenir à la température ordinaire ; la réaction recommence, et ainsi de suite. Lorsque la totalité du mélange de chlorure d'acryle et de benzène a été ajoutée, et que le gaz HCl cesse de se dégager, on verse immédiatement le tout par petites quantités sur de la glace pilée.

Au bout de deux heures, le liquide s'est séparé en deux couches, la couche inférieure est décantée avec soin. On chasse au bain-marie le sulfure de carbone et le benzène en excès.

Le résidu est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Il passe un liquide laitueux.

Toutes les liqueurs aqueuses sont réunies et épuisées au chloroforme. La solution chloroformique, séchée sur le chlorure de

calcium, est distillée. Quand tout le chloroforme est chassé, on a un résidu très faible, 2 grammes environ.

On réunit les produits provenant de quatre ou cinq opérations semblables ; on distille dans le vide. On recueille ce qui passe entre 115° et 165° sous 20 millimètres de pression. Ce liquide est rectifié ; on ne prend que ce qui distille entre 125° et 160° ; c'est un sirop épais, faiblement jaunâtre. On l'agite avec quatre fois son volume de bisulfite de sodium, auquel il se combine lentement. Au bout de deux jours, pendant lesquels on a agité fréquemment, on sépare la combinaison bisulfitique, et on l'essore à la trompe. On la lave avec quelques gouttes d'eau, puis d'alcool, puis d'éther.

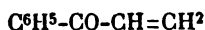
Cette combinaison bisulfitique est délayée dans 30 grammes d'eau, additionnée d'un excès de carbonate de sodium, et l'on distille. Il passe un liquide laiteux, qui ne tarde pas à obstruer le tube de dégagement. On distille en remplaçant l'eau au fur et à mesure, tant qu'elle ne passe pas limpide.

La liqueur aqueuse distillée est abandonnée à elle-même ; au bout de quelques heures on trouve au fond du vase qui la contient une abondante cristallisation de longues et fines aiguilles blanches. On filtre pour séparer l'eau. Les cristaux, d'abord essorés, sont ensuite desséchés dans le vide ; ils fondent alors à 42°. L'analyse indique pour ce corps la formule de la phénylvinylcétone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH=CH}^2$.

	Trouvé		Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH=CH}^2$.
	I.	II.	
H 0/0.....	6.20	6.49	6.06
C 0/0.....	82.22	81.66	81.81

Propriétés. — La phénylvinylcétone cristallise en longues aiguilles fondant à 42°. Elle possède une odeur aromatique très persistante, rappelant d'assez loin celle de l'aldéhyde cinnamique. Elle est un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et facilement entraînable par la vapeur d'eau.

Au point de vue chimique, la phénylvinylcétone



est la plus simple des acétones non saturées de la série aromatique, et la première acétone connue de type $(\text{CH}^2=\text{CH-CO})\text{R}$. Elle est isomérique avec l'aldéhyde cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CHO}$. Elle fixe le brome en quantité théorique, mais pendant l'absorption, on observe toujours un faible dégagement d'acide bromhy-

drique, indice d'une substitution partielle du brome. Le bisulfite de sodium donne une combinaison cristallisée, facilement décomposable par les carbonates alcalins. Cette propriété lui vient sans doute de ce qu'elle possède une double liaison; en effet, les acétones saturées de la série aromatique, même l'acétophénone $C^6H^5-CO-CH^3$, qui renferme pourtant un groupe méthyle à côté du carbonyle, ne se combinent pas aux bisulfites alcalins.

Avec la phénylhydrazine, elle donne une hydrazone bien cristallisée et fondant à 130° .

Un dosage d'azote a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5-C-CH=CH^2$ $\parallel$ $Az^2HC^6H^5$
Azote 0/0.....	12.71	12.61

Cette hydrazone est très altérable; elle brunit rapidement et, au bout de quelques semaines, devient semi-liquide; plus tard, elle se solidifie de nouveau en devenant presque noire.

Action du chlorure d'acryle sur le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium.

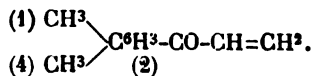
Le chlorure d'acryle (20 gr.) est dissous dans le paraxylène (100 gr.); dans cette solution on ajoute d'abord quelques grammes de chlorure d'aluminium. Le dégagement de HCl commence aussitôt; la masse s'échauffe très légèrement. Quand le dégagement de gaz cesse, on ajoute encore du chlorure d'aluminium; la réaction recommence; lorsqu'elle se ralentit, on introduit de nouveau du chlorure d'aluminium, et ainsi de suite. On emploie ainsi 40 grammes de chlorure d'aluminium; l'opération dure environ deux heures.

Lorsque le gaz HCl ne se dégage plus, on constate que l'odeur de chlorure d'acryle a totalement disparu; la réaction est terminée. On verse aussitôt le produit dans de la glace. Au bout d'une heure environ, on sépare par décantation la couche supérieure; la couche inférieure est épuisée à l'éther, et la solution éthérée est jointe au liquide précédent. On sèche le tout sur du chlorure de calcium, et l'on distille, au bain-marie d'abord, pour chasser l'éther, à feu nu ensuite, afin d'enlever le paraxylène en excès.

Lorsque le thermomètre marque 160° , on distille dans le vide. Il passe, entre 180 et 240° , sous 3^m de pression, un liquide légèrement coloré en jaune, qui contient surtout de la xylylvinylcétone.

Les portions bouillant entre 255 et 265° sous la même pression renferment une autre substance qui sera étudiée plus loin.

1° *Paraxylylvinylcétone* (2-propénoyl-1.4-diméthylbenzène).



Le liquide passant à la distillation entre 180 et 240°, sous 3^{mm} de pression, cristallise le plus souvent dans le tube de dégagement. Au bout de quelques heures, on essore à la trompe le produit solidifié, et on le fait cristalliser dans l'alcool à 60°. On obtient ainsi de longues aiguilles fondant à 77-78°. L'analyse a donné les résultats suivants, qui montrent que le corps obtenu est la paraxylylvinylcétone.

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³) ² -C ⁶ H ⁴ -CO-CH=CH ² .
H 0/0.....	7.66	7.50
C 0/0.....	82.42	82.50

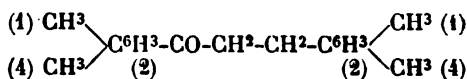
La paraxylylvinylcétone se présente sous la forme de fines aiguilles, brillantes et soyeuses, fondant à 77-78°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle est complètement inodore. Quoique non saturée, elle ne se combine qu'à la longue au bisulfite de sodium, la combinaison demande plusieurs semaines pour se faire, et encore n'est-elle au bout de ce temps que partielle. Elle donne, avec la phénylhydrazine, une hydrazone.

Cette hydrazone ne se forme pas quand on chauffe l'acétone avec la phénylhydrazine en solution alcoolique. Elle prend facilement naissance quand on porte le mélange des deux substances (acétone 1 gr., phénylhydrazine 2 à 3 gr.) au bain d'huile pendant vingt minutes à 140°. Par refroidissement, le produit de la réaction, d'abord liquide, se prend en masse. On dissout la phénylhydrazine en excès dans de l'eau additionnée d'acide acétique; l'hydrazone, insoluble dans ces conditions, est séparée et purifiée par cristallisation dans l'alcool à 80°. Elle fond à 132-133°. Un dosage montre qu'elle répond à la formule de paraxylylvinylcétone-hydrazone.

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³) ² -C ⁶ H ⁴ -C-CH=CH ² Az ² HC ² H ³
Azote 0/0.....	11.55	11.20

Cette hydrazone est peu stable. Si on la laisse pendant quelques minutes à l'étuve à 100°, elle brunit en se liquéfiant partiellement.

2° Paraxyléthylparaxylcétone (Diméthyl-1.4-Benzène-propane-2.2'-one-1.4-diméthylbenzène.



Ce corps se forme, en même temps que la paraxylylvinylcétone, dans la réaction du chlorure d'acryle sur le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium.

Les portions bouillant entre 255 et 265° sous 3^{cm} de pression se prennent en masse du jour au lendemain. On essore le produit entre des doubles de papier buvard, et on le fait cristalliser dans l'alcool à 80°. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches, fondant à 52°. Cette acétone est beaucoup plus abondante que la précédente. L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$(\text{CH}^{\text{II}})_2 \cdot \text{C}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^{\text{II}} \cdot \text{CH}^{\text{II}} \cdot \text{C}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}}(\text{CH}^{\text{II}})_2$
H 0/0.....	8.63	8.58	8.27
C 0/0.....	86.13	85.93	85.71

La détermination du poids moléculaire, par la méthode cryoscopique, conduit d'ailleurs à la même formule :

Substance.....	2 ^{er} ,0620
Acide acétique.....	50
Point de congélation de l'acide acétique avant la dissolution.....	15°,96
Point de congélation de l'acide acétique après la dissolution.....	15,32
Abaissement C.....	0,64
Poids de substance P dans 100 gr. du dissolvant...	4 ^{er} ,124

$$M = 39 \frac{P}{C} = 252.$$

Le poids moléculaire calculé est 266.

Cette acétone est un corps cristallisé en aiguilles très fines, brillantes, offrant l'aspect de la caféine, dont elles ont aussi la légèreté; elle est complètement inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Au point de vue chimique, c'est une acétone saturée; elle donne

avec l'hydroxylamine une oxime bien cristallisée, qu'on prépare de la façon suivante :

Acétone.....	1 ^{gr}
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	0,40
Acétate de sodium.....	0,80
Alcool à 90°.....	30

On chauffe le tout dans un petit ballon pendant quarante-huit heures au réfrigérant à reflux. On distille l'alcool au bain-marie ; le résidu est additionné d'un excès d'eau et abandonné à lui-même. Le lendemain, on trouve au fond du ballon une cristallisation d'aiguilles légèrement colorées en jaune. On les purifie par cristallisation dans l'alcool à 60°. Elles sont alors parfaitement blanches, bien cristallisées et fondent à 82-84°. L'analyse montre qu'elles répondent à la formule de la paraxyl-éthylparaxyl-cétoxime.

		Calculé pour
		$(\text{CH}_3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)_2$
		$\parallel$
		AzOH.
Trouvé.		
Azote.....	5.09	5.00

En résumé, dans l'action du chlorure d'acryle sur le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium, il se forme, à côté de la paraxylvinylcétone, acétone non saturée $(\text{CH}_3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}^2$, une acétone saturée, plus abondante que la précédente, et renfermant deux résidus de paraxylène.

Le mécanisme de la réaction est d'ailleurs très simple :

1° Le chlorure d'acryle donne, avec le paraxylène, l'acétone $(\text{CH}_3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}^2$;

2° Une partie de l'HCl, au lieu de se dégager, se fixe sur cette dernière en ouvrant la double liaison ; admettons provisoirement que le chlore se place en position β , par rapport au carbonyle CO ;

3° Le nouveau composé $(\text{CH}_3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}-\text{CH}^2\text{CH}^2\text{Cl}$ réagit à son tour sur le paraxylène en excès, à la façon des chlorures alcooliques ordinaires, et donne la paraxyl-éthylparaxyl-cétone $(\text{CH}_3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^3=(\text{CH}_3)_2$.

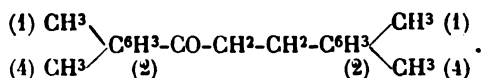
Nous avons supposé que le corps chloré intermédiaire qui prend naissance dans la réaction avait pour formule



S'il est vrai que le chlore libre, en réagissant sur les acétones, se place le plus souvent en position α par rapport au carbonyle, nous ne devons pas oublier que, pour tous les composés acry-

liques connus susceptibles de fixer les hydracides, l'élément halogène occupe constamment la position β . Or, dans la xylilyvinylcétone $(\text{CH}^3)_2=\text{C}^6\text{H}^3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}^3$, il existe un résidu acrylique $(\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}^3)$. Pour trancher la question, le moyen le plus sûr serait de fixer directement sur cette acétone non saturée les éléments de l'acide chlorhydrique et de voir comment se comporterait l'acétone chlorée ainsi obtenue en présence du paraxylène et du chlorure d'aluminium.

La paraxylilyvinylcétone prend naissance en trop petite quantité pour que j'aie pu songer à faire cette vérification, et ce n'est que sous toutes réserves que j'adopte la formule de constitution :



(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 108. — Sur la constitution des dicyanures d'acides dimoléculaires; par M. L. BOUVEAULT.

Les cyanures d'acides ont été obtenus pour la première fois par Hübner dans l'action du cyanure d'argent sur les chlorures d'acides. Il reconnut qu'il se faisait en même temps un composé de poids moléculaire double.

Récemment, M. K. Brunner (*Monats. f. Chem.*, t. 13, p. 834, et t. 14, p. 120) a préparé plus commodément ces cyanures dimoléculaires par l'action du cyanure de potassium sur les anhydrides en solution étherée. Il a étudié les dédoublements de ces nouveaux composés et leur saponification.

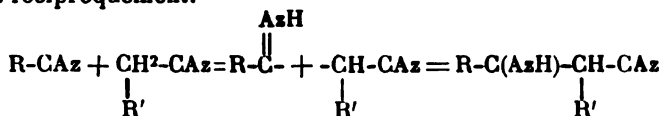
En solution alcaline, ils se dédoublent simplement en acide cyanhydrique et l'acide correspondant à l'anhydride employé pour leur préparation; le phénylhydrazine produit le même dédoublement en solution étherée, sauf qu'il se fait une hydrazide.

La saponification par l'acide chlorhydrique fumant fournit des résultats tout différents; il se produit des acides tartroniques substitués et l'acide correspondant à l'anhydride employé. M. Brunner a obtenu ainsi l'acide méthyltartronique et l'acide acétique avec le dicyanure d'acétyle dimoléculaire; avec le cyanure de propionyle dimoléculaire il a recueilli de l'acide éthyltartronique et de l'acide propionique.

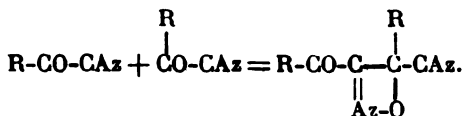
Ces diverses réactions restent jusqu'à présent inexplicables. Il m'a semblé qu'on en pouvait trouver l'explication et en conclure la formule de constitution des cyanures d'acides dimoléculaires, en

appliquant les principes qui nous ont servi, à M. Hanriot et à moi, pour expliquer la bipolymérisation des nitriles [*Bull.* (3), t. 1, p. 551].

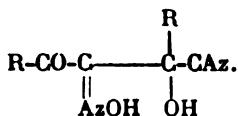
Dans la polymérisation des nitriles, l'atome d'azote de l'une des molécules prend un atome d'hydrogène à l'atome de carbone voisin du CAz de l'autre molécule ; il existe alors dans chaque molécule un atome de carbone ayant une atomicité libre qui se saturent réciproquement.



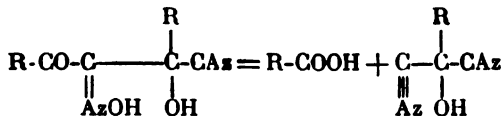
Dans le cas des cyanures d'acides, l'atome de carbone, immédiatement lié au CAz, est saturé par un atome d'oxygène qui peut se comporter à la manière des atomes d'hydrogène dans le cas des nitriles.



C'est là la formule que je propose pour les cyanures d'acides dimoléculaires, formule pleinement appuyée par leurs dédoublements. Cette formule fait de ces composés des anhydrides internes de la monoxime d'*oxy-α-dicétones cyanées*.



On conçoit qu'un pareil composé puisse se dédoubler suivant l'équation :

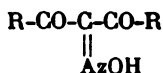


c'est-à-dire en un acide gras et en nitrile d'un acide tartrique ou substitué qui est immédiatement saponifié.

Peut-être pourrait-on conserver toute la chaîne de carbone intacte en oximant le carbonyle ; mais il faudra pour cette opération éviter d'opérer en liqueur alcaline, sous peine de décomposer le produit.

J'ai montré que les nitriles β-cétoniques, traités par l'acétate de

cuiivre en solution alcoolique (*Bull.*, t. 40, p. 640) se transformaient en un dérivé du diacétyl en éliminant un groupe CAz à l'état de cyanure cuivreux. Les cyanures d'acides dimoléculaires sont des nitriles β -cétoniques substitués; s'ils présentaient une réaction analogue, ils pourraient être transformés en monoximes de tricétones



dont on ne connaît d'analogues que dans la série aromatique.

(Faculté de médecine de Lyon, laboratoire de M. Cazeneuve.)

N° 109. — Sur les gommés solables (1);
par M. PIETRO PALLADINO.

L'auteur a publié dans deux mémoires une monographie complète des gommés commerciales au point de vue de leur emploi en thérapeutique, de leurs falsifications, de leur constitution et de leur origine; les espèces étudiées sont les gommés de Sennaar, Sénégal, Salabrède, Galam, Bas-du-Fleuve, Souakim, Geddah, Barberie, Inde, Cap, Australie, Angico e Mesquite et Acajou, etc.

Plusieurs tableaux résument l'action des réactifs: iode, acide oxalique, oxalate d'ammoniaque, ammoniaque, chlorure ferrique, borax, albumine, acide nitrique, molybdate d'ammoniaque, acétate basique de plomb, potasse, orcine, orcéine, nitrate mercureux, chlorure stanneux, silicate potassique, acide tannique. Ces tableaux sont trop étendus pour être publiés; nous renvoyons aux mémoires originaux.

La présence de la dextrine est très difficile à reconnaître par les réactifs actuels. L'auteur se sert de la réaction suivante: il chauffe pendant une minute à l'ébullition la solution de gomme avec le sulfate d'aniline, la chlorobrucine, la brucine pure, l'orcine ou l'orcéine. Avec ces réactifs, la gomme en solution alcaline (KOH) donne une coloration jaune paille clair qui quelquefois devient un peu verdâtre, tandis que les gommés contenant de la dextrine se colorent en jaune orange et en rouge plus ou moins brun.

L'auteur résume les données principales relatives aux gommés dans le tableau suivant:

(1) Extraits de: *Il selmi*, 1891, Pavie; *Atti dagli della societa ligustica di scienze naturali*, anno II, vol. II.

NATURE des gommes.	DENSITÉ à 15° des solutions de (13 ^{er} ,024 pour 100 ^{es})	VISCOSITÉ de la même solution l'eau prise pour unité.	ACIDITÉ en acide arabique (100 p. d'acide arabique = 3.39 de KOH.	ROTATION A 16° d'une solution de 26 ^{er} ,048 pour 100 ^{es} dans un tube de 0,3 avec le polarimètre		ROTATION spécifique α ^{16°} _D .
				Soleil- Ventzke (rayon blanc).	à degrés de cercle (rayon jaune).	
Kordofan	1,0450	4,4166	6.29	— 40	—13.79	—26.47
Sénégal :						
Galam	1,0448	4,3333	7.28	+ 3.2	+ 1.10	+ 2.11
Salabré	1,0448	4,4166	8.18	+ 22	+ 7.59	+14.57
Bas du fleuve	1,0450	4,5000	6.92	— 43	—14.83	—26.47
Arabique (Kardofan)	1,0454	4,3333	6.92	— 34.5	—11.89	—23.03
Zula	1,0448	4,1666	7.23	+ 19.4	+ 6.69	+12.84
Gheziri	1,0448	4,3333	9.75	+ 68	+23.45	+45.01
Amred	1,0448	4,3333	5.03	+108.5	+37.41	+71.81
Australie	1,0439	4,4166	5.03	+ 94	+32.41	+62.21
Cap	1,0395	4,5000	7.86	+ 50	+17.24	+33.09
Souakim	1,0450	4,3333	10.06	— 32	—11.03	—21.17
Turique	1,0450	4,3333	9.12	+ 52	+17.93	+34.41
Geddah	1,0449	4,4166	5.34	— 37.6	—12.96	—21.87

et dans les observations suivantes :

L'acidité fut déterminée plusieurs fois à trois ou quatre jours d'intervalle sur les mêmes solutions faites à froid, et dans deux cas seulement il y a eu augmentation d'acidité.

Dans beaucoup d'échantillons, on rencontre du sable qui a été poussé dans les gommes fluides par l'action du vent. Ce fait explique les variations dans les chiffres des cendres.

Les gommes ne contiennent jamais d'amidon.

Pour la question du pouvoir rotatoire, l'auteur conclut de la manière suivante :

1° Les pouvoirs rotatoires d'une solution même préparée avec des parties du même fragment de gomme sont différents entre eux.

2° Il n'y a pas de rapport constant entre le pouvoir rotatoire de la solution d'une gomme et celui de la quantité d'acide gummique qu'on peut en retirer.

3° Il n'y a pas de rapport constant entre le pouvoir rotatoire des solutions de gomme et celui des sucres obtenus par saccharification au moyen des acides.

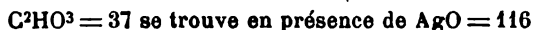
Les gommes du commerce n'ont donc point de pouvoir rotatoire

constant; dans la même gomme on peut trouver des parties de pouvoir rotatoire différent et même de signe contraire; les gommes sont des mélanges de gommes dextrogyres et lévogyres.

N° 110. — Sur la préparation du monédate (formiate) d'argent; par M. E.-J. MAUMENÉ.

On m'a demandé récemment de préparer une certaine quantité de monédate (formiate) d'argent.

Je n'avais jamais eu l'occasion de voir de près cette préparation et soupçonnant une extrême instabilité de ce corps dans lequel



je n'ai pas voulu me refuser (comme je le fais presque toujours) à lire les renseignements donnés par les auteurs sur une préparation des plus simples en apparence et dont la chimie la plus élémentaire semble fournir des exemples innombrables.

Voici l'extrait du *Dictionnaire de Wurtz* (t. 1, p. 1489), répété de Pelouze et Fremy (t. 4, p. 240). « Paillettes blanches ..., on l'obtient en mêlant du formiate de soude et de l'azotate d'argent, la chaleur le décompose et produit de l'acide carbonique » — rien de plus.

D'après cette indication, l'action très ordinaire doit être



Cependant les faits ne s'accordent pas à beaucoup près avec la formule simple, (a), regardée comme indiscutable par ceux qui se refusent encore à consulter mes Lois générales. Voyons les faits :

Le monédate (formiate) de soude.....	68
L'azotate d'argent.....	170

Si l'on prend seulement 10 grammes de monédate, il faut $170 \times \frac{10}{68}$ d'azotate = 25,0; j'ai pris 25 gr. exacts. Les 10 grammes de monédate ont été dissous dans un peu plus de 130 grammes d'eau pure; les 25 grammes d'azotate dans un peu moins de 100 grammes d'eau et après dissolutions complètes j'ai versé l'azotate dans le monédate en agitant.

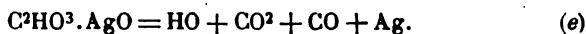
Il convient d'opérer dans l'obscurité si l'on veut voir le monédate (formiate) d'argent blanc, je dis monédate, mais nous allons voir que le sel n'est pas pur.

Même à la lumière diffuse, on voit se former un précipité blanc d'abord, mais pour très peu de temps; il devient gris jaunâtre, puis gris de plus en plus foncé jusqu'à la teinte noir ardoisé très sombre.

Verse-t-on le précipité dans un filtre, il passe un liquide incolore, très prompt à se colorer et à déposer un précipité coloré successivement des mêmes nuances que le premier ou à peu près. Ce précipité reçu dans un second filtre donne encore un liquide incolore tout à fait altérable comme le précédent; et si l'on s'applique à essayer d'une filtration rapide, on ne parvient pas de longtemps à changer les choses. On multiplie vainement les filtrations, les liquides très limpides se troublent toujours et offrent la même succession de phénomènes avec des couleurs un peu dégradées mais toujours noirâtres avec des reflets métalliques.

A froid les précipitations sont uniques; on n'observe aucun dégagement de gaz surtout si les liqueurs sont étendues.

En chauffant il se produit de l'acide carbonique facile à recueillir, mais dont la proportion est très inférieure à celle de l'équation



Même après un grand nombre de filtrations, 4, 5, ou davantage, le liquide filtré contient une grande quantité d'argent; la moindre addition d'acide HCl ou d'un chlorure donne beaucoup de chlorure d'argent.

Cet argent est encore en grande partie à l'état d'azotate malgré la présence de monédate de soude. Equation consécutive d'ailleurs à



Celle-ci, très facile à vérifier pendant toute la durée de l'opération; il suffit de mêler une petite quantité du liquide avec un léger excès de monosulfure de sodium, et de filtrer pour séparer le sulfure d'argent, puis de verser dans la liqueur très limpide un peu de chlorure de calcium, il se fait un abondant précipité de monédate (oxalate) de chaux doué de tous ses caractères.

Les faits présentent donc une grande complication, grande et tout à fait inattendue des chimistes enfermés dans les hypothèses classiques.

Deux surtout de ces faits peuvent être établis pour éclaircir cette complication.

Le premier c'est la faible proportion du précipité obtenu d'abord si ce précipité se conformait à l'équation (a), s'il était du monédate

(formiate) d'argent pur, déposé tout entier en raison d'une solubilité très restreinte indiquée par son analogie avec le diédiate (acétate) d'argent, on devait avoir 22^{gr},9 de monédiate d'argent.

Mais en dosant le métal, on en trouve de 4 à 5 grammes au plus et non 15^{gr},9 commandés par l'équation (a).

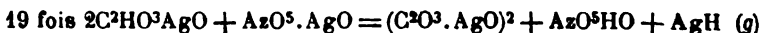
De plus le précipité n'est pas du monédiate d'argent seul: c'est un monédiate double d'argent et de sodium.

Le second fait, conséquence nécessaire du premier, c'est l'existence de beaucoup d'azotate d'argent dans le liquide filtré où se trouve pourtant une grande quantité de monédiate de sodium non altéré (si ce n'est par son état de monédiate double de sodium et d'argent).

En d'autres termes, le liquide filtré contient du monédiate de sodium et d'argent avec une forte proportion d'azotate d'argent intact. On peut s'en assurer au besoin par l'analyse, mais cela résulte de l'ensemble des faits avec une certitude que l'analyse n'augmente pas.

Le monédiate double de sodium et d'argent ne peut d'ailleurs rester longtemps en présence de l'azotate d'argent sans être décomposé, leur mélange est dans un équilibre instable ou il peut subsister un certain temps (plus ou moins long suivant la température) mais peu durable.

C'est la rupture de cet équilibre qui fait naître un trouble dans le liquide filtré, presque immédiatement après la filtration: le trouble résulte de deux causes: la première une formation de monédiate d'argent suivant l'équation (a); la seconde une action immédiate de ce sel avec l'azotate d'argent en excès



ou en somme :



les équations (f) et (g) sont réalisées par l'existence d'une masse d'eau relativement énorme où AzO^5HO est trop dilué pour agir avec Ag ou même AgH. On trouve la liqueur de plus en plus acide. La formation du monédiate (oxalate) d'argent est facile à connaître. Le précipité (même partiel) bien lavé à l'eau pure et séché

avec précaution détonne vers 140°, caractère bien connu du monédate (1).

L'argent et son hydrure peuvent être reconnus en triturant le précipité avec un peu de mercure, celui-ci dissout l'argent et peut le rendre par les moyens ordinaires. L'hydrure se décompose spontanément avec lenteur ; si l'on prend dans un petit mortier un peu de précipité, on peut ajouter 8 à 10 fois le poids de sable, faire sécher à 100° (avec précaution) puis introduire le mélange dans un tube et le chauffer ; on recueille CO², CO et H (dont une partie est cependant dégagée par la dessiccation).

Voici comment l'action est prévue par mes Lois générales :



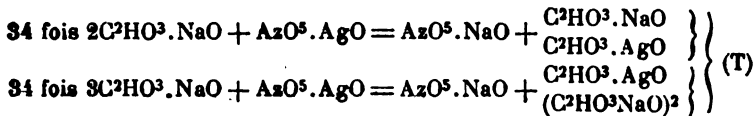
Les deux corps parfaitement solubles agissent à poids égaux

170 de C²HO³.NaO sont donnés par 2 fois 68 = 136

66 doit être divisé en deux parties x et $66 - x$ telles que :

$$\begin{array}{rcl} 2x + 3(68 - x) & = & 170 \quad \text{d'où} \quad x = 34 \\ \left. \begin{array}{l} 34 \times 2 = 68 \\ 34 \times 3 = 102 \end{array} \right\} & & 170 \end{array} \quad \begin{array}{l} 68 - x = 34 \end{array}$$

ce qui conduit à :



170C²HO³.NaO agissent avec 68AzO⁵.AgO.

Si l'on emploie ces proportions, c'est-à-dire 10 grammes monédate (formiate) de soude et 10 grammes d'azotate d'argent au lieu de 25, on réalise l'équation (T). On produit un mélange de deux monédates doubles d'argent et sodium, tous deux en grande partie solubles dans l'eau.

Mais lorsqu'on prend, d'après les indications classiques, des équivalents égaux, ou deux fois et demie la quantité d'azotate d'argent utile, on laisse 15 grammes sur 25 en excès, ce qui amène les résultats observés.

(1) On n'a pas oublié les accidents causés par ce sel ; à 140° il donne :



et avec une explosion violente si l'on n'a pas pris soin de le mêler avec 5 ou 6 fois son poids de sable. (Voir ma Thèse, août 1846.)

La préparation du monédate (formiate) d'argent pur est impossible par le mélange du monédate de soude et de l'azotate d'argent.

Même dans l'obscurité et à basse température on ne peut éviter la formation de deux sels doubles. Ces sels abandonnés en mélange avec l'excès d'azotate d'argent subissent peu à peu l'action de cet excès et réalisent en un temps très long la décomposition double exprimée par (a).

Ils ne la réalisent pas entière et unique. On ne peut éviter tout à fait les actions *latérales* dont nous avons parlé, d'où résulte un monédate mêlé de monaédate (oxalate) d'argent et de petites proportions d'argent métallique et d'hydrure d'argent.

N° 111. — Sur un séléniate basique de cuivre cristallisé, et un composé analogue de cobalt; par M. BOGDAN.

Il existe une série assez nombreuse de sulfates basiques cristallisés qui ont été faits par des procédés différents. Ainsi il faut mentionner tout d'abord le sulfate basique cristallisé hydraté de cuivre, qui a été préparé par M. Friedel, en chauffant, en tubes scellés, vers 220-240°, pendant quelques heures, une solution moyennement concentrée de sulfate neutre de cuivre et qui est identique à la brochantite naturelle. On connaît ensuite d'autres composés analogues, dont un certain nombre ont été préparés par M. Athanasesco (1) en employant le procédé de M. Friedel. On connaît bien aussi quelques séléniates basiques cristallisés, mais qui ont été obtenus, tous, par des procédés différents de celui de M. Friedel; ce procédé n'ayant donc pas encore été employé, que je sache, à l'effet d'obtenir de pareils composés pour le sélénium, j'ai cherché à l'appliquer, espérant obtenir ainsi quelques composés nouveaux, et effectivement, j'ai réussi à préparer jusqu'à présent deux séléniates basiques hydratés et cristallisés, un de cuivre, et un autre de cobalt, dont les formules n'ont pas encore été données.

Séléniate basique de cuivre. — On l'obtient en chauffant, en tubes scellés, vers 240-250°, pendant quelques heures, une solution de séléniate neutre de cuivre à 10 0/0; il se forme ainsi, surtout lorsqu'on a chauffé pendant un temps assez long, 10-12 heures, de très jolis cristaux prismatiques, transparents, d'une belle couleur vert émeraude; ces cristaux étant trop petits, on n'a pu les déterminer cristallographiquement; ils sont insolubles dans l'eau et facilement solubles dans les acides; lorsqu'on les chauffe

(1) Thèse de doctorat. Paris, 1893.

vers 250°, ils perdent de l'eau et se décomposent en même temps, en mettant en liberté du sélénium, sous la forme d'un enduit rougeâtre qui se dépose sur les parois froides du tube.

Analyse. — A cause de la facile décomposition du sel au-dessus de 200°, on n'a pu doser l'eau que par différence. Le sélénium a été dosé de deux manières : 1° en réduisant d'abord le séléniate à l'état de sélénite, par ébullition avec de l'acide chlorhydrique et en précipitant ensuite le sélénium par le bisulfite de sodium; le sélénium se dépose sous la forme d'un précipité rouge, on le lave et on le pèse sur un filtre taré à 100°. Le deuxième procédé employé est celui indiqué par Classen; il consiste à transformer le sélénium en chlorure, en chauffant la substance, finement pulvérisée, dans un courant de chlore; du chlorure de sélénium qui se forme, on précipite ensuite le sélénium métalloïdique par l'acide sulfureux, comme dans le cas précédent. Le cuivre a été dosé par les méthodes ordinaires, à l'état d'oxyde et à l'état métallique.

Voici les résultats trouvés par l'analyse :

	SeO ₂ .	CuO.	H ₂ O (par diff.).
1 ^{re} analyse.....	46.65	41.58	11.77
2 ^e analyse.....	45.04	41.38	13.58
3 ^e analyse.....	46.99	41.27	11.74

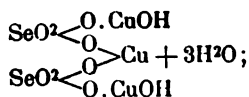
Ces chiffres se rapprochent beaucoup des suivants :

SeO ₂ .	CuO.	H ₂ O.
45.10	42.09	12.78

qui correspondent à la formule brute :



On pourrait admettre pour ce sel la formule rationnelle :



Cette formule présente cependant une différence, à savoir : que parmi les 4 molécules d'eau, il doit y en avoir 3 de cristallisation, qui, d'après les conventions généralement admises, devraient se perdre vers 200°, ou même au-dessous, et cependant le sel ne perd pas encore d'eau à 210°; en réalité cette difficulté n'en est pas une, puisque rien ne prouve jusqu'à présent qu'il ne peut pas y avoir de sels hydratés dont l'eau de cristallisation ne puisse être chassée qu'à une température bien supérieure à 200°.

Séléniate basique de cobalt. — Ce composé a été obtenu de la même manière que le sel de cuivre. Il se présente sous la forme de petits cristaux aciculaires de couleur rouge, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides et facilement décomposables par la chaleur, avec mise en liberté de sélénium, comme le sel de cuivre.

On a dosé le sélénium comme il a été indiqué ci-dessus, et le cobalt à l'état métallique, en le précipitant d'abord par la potasse, et réduisant ensuite l'oxyde dans un courant d'hydrogène.

Voici les résultats trouvés :

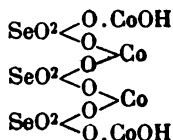
	SeO ² .	CoO.	H ² O (par diff.).
1°.....	56.10	41.09	2.81
2°.....	55.25	42.94	1.81
3°.....	56.23	41.19	2.58

Ces résultats font attribuer à ce sel la formule brute :



SeO ² .	CoO.	H ² O.
54.50	42.91	2.59

On peut donner aussi à ce composé une formule rationnelle que voici :



(Travail fait au laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Bucharest.)

N° 112. — Acides chromosulfurique, chromodisulfurique, chromotrisulfurique, chromosulfates métalliques; par M. A. RECOURA.

Dans un mémoire précédent (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 200) j'ai décrit la préparation et les propriétés d'un composé isomère du sulfate de sesquioxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{3SO}_4$ que j'ai appelé provisoirement *sulfate vert de chrome*, bien que ce corps ne présente ni les caractères d'un sulfate, ni ceux d'un sel de chrome. J'ai montré en effet que ce composé ne se prête pas aux doubles décompositions; ainsi, par exemple, sa dissolution ne précipite pas par le chlorure de baryum, comme le font tous les sulfates. Il ne présente pas non plus les caractères d'un sel de chrome. J'en ai conclu que ce corps n'est pas un sel, mais un composé d'une nature particulière.

Je me propose de démontrer dans ce mémoire qu'une molécule

de ce composé peut se combiner avec une molécule d'acide sulfurique ou d'un sulfate métallique quelconque, pour donner naissance à des composés tels que $\text{Cr}^3\text{SO}^4 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$ ou $\text{Cr}^3\text{SO}^4 \cdot \text{SO}^4\text{K}^2$ ou bien $\text{Cr}^3\text{SO}^4 \cdot \text{SO}^4\text{Cu}$, etc., composés dans lesquels tout l'acide sulfurique est dissimulé, aussi bien celui du sulfate métallique que celui du composé chromique, tandis que, au contraire, le métal K, Cu, etc., peut être mis en évidence par ses réactifs ordinaires, de telle sorte que l'on doit considérer ces corps, qui ne sont ni des sulfates, ni des sels de chrome, comme des sels d'un acide particulier.



acide bibasique à radical complexe, comme l'acide chromocyanhydrique et l'acide chromoxalique; je l'appelle *acide chromosulfurique*.

J'établirai également l'existence de deux autres acides analogues.

L'un, l'*acide chromodisulfurique*, provient de la combinaison d'une molécule de sulfate vert de chrome avec deux molécules d'acide sulfurique. C'est un acide tétrabasique qui a pour composition :



L'autre, l'*acide chromotrisulfurique*, provient de la combinaison d'une molécule de sulfate vert de chrome avec trois molécules d'acide sulfurique. C'est un acide hexabasique qui a pour composition :



Mode de production. — Avant de décrire la préparation de ces composés, je vais indiquer une expérience qui établit immédiatement leur existence et qui les rattache au composé Cr^3SO^4 que j'ai appelé sulfate vert de chrome.

Voici cette expérience : On mêle une dissolution renfermant une molécule du composé Cr^3SO^4 avec une dissolution renfermant une molécule d'acide sulfurique ou d'un sulfate métallique quelconque, par exemple une molécule de sulfate de cuivre. La combinaison a lieu instantanément, car si l'on verse dans la liqueur ainsi obtenue, du chlorure de baryum, on n'observe aucun précipité. La liqueur ne renferme donc pas de sulfate; l'acide sulfurique du sulfate a donc été englobé dans le radical chromique; la liqueur ne présente pas non plus les réactions des sels chromiques, mais elle présente toutes les réactions des sels de cuivre. C'est donc une dissolution de chromosulfate de cuivre $(\text{Cr}^44\text{SO}^4)\text{Cu}$.

Je dois dire toutefois que le radical de ces sels est instable (dans les chromosulfates dissous seulement). Ainsi une dissolution faite depuis une demi-heure, précipite légèrement par le chlorure de baryum, une dissolution que l'on a fait bouillir précipite immédiatement. Il est également indispensable pour observer l'absence de formation de sulfate de baryum de n'opérer qu'avec des liqueurs suffisamment étendues, sans cela le radical chromique est décomposé et on observe un précipité.

Ceci posé, voici les modes de préparation de ces différents composés à l'état solide et leurs propriétés.

Préparation des acides chromosulfuriques. — La préparation des acides chromosulfuriques est très simple. Pour obtenir le premier, j'évapore au bain-marie une dissolution renfermant une molécule de sulfate de chrome additionnée d'une molécule d'acide sulfurique. La masse verte ainsi obtenue est ensuite chauffée à l'étuve à 110–120°. On a ainsi une matière solide vert foncé que l'on pulvérise. C'est l'acide chromosulfurique $(Cr^24SO^4)H^3 + nH^2O$, dont l'état d'hydratation varie avec la durée du séjour à l'étuve, mais qui renferme en moyenne 5 molécules d'eau.

Les acides chromodisulfurique et chromotrisulfurique s'obtiennent de la même façon en employant deux ou trois molécules d'acide sulfurique au lieu d'une.

Propriétés. — Ces trois acides ont l'aspect d'une poudre vert foncé soluble dans l'eau en toutes proportions. Ces dissolutions sont d'un beau vert. Elles présentent toutes les trois le caractère que j'ai indiqué au début, c'est-à-dire que *le chrome et l'acide sulfurique y sont dissimulés* en observant bien entendu les précautions que j'ai indiquées.

Ces dissolutions sont en effet instables et se dédoublent assez facilement en acide sulfurique et sulfate de chrome. Cette instabilité se manifeste de plusieurs façons. En premier lieu, la dissolution qui, au début est d'un beau vert, vire peu à peu au bleu; au bout de quelques jours elle n'est plus qu'un mélange de sulfate violet de chrome et d'acide sulfurique. Une dissolution récente ne précipite pas par le chlorure de baryum; mais une dissolution faite depuis une heure précipite légèrement si on y verse ce réactif; une dissolution que l'on a fait préalablement bouillir précipite immédiatement.

En second lieu l'intégrité du radical n'est respectée par les réactifs de l'acide sulfurique et du sulfate de chrome qu'en liqueur

suffisamment étendue et par les réactifs pas trop énergiques. En voici un exemple : si, dans une dissolution étendue d'un des trois acides on verse du chlorure de baryum, il ne se produit pas de précipité ; si on prend une dissolution un peu plus concentrée, on obtient un précipité blanc verdâtre floconneux qui n'est pas du sulfate de baryum, mais du chromosulfate de baryum peu soluble ; enfin, si on prend une dissolution plus concentrée encore, le radical chromique est détruit et on obtient un précipité de sulfate de baryum.

J'ajouterai que les dissolutions des trois acides obtenues en partant de ces composés solides sont beaucoup plus stables que les dissolutions obtenues par le mélange des dissolutions de sulfate vert de chrome et d'acide sulfurique comme je l'ai indiqué au début.

Enfin, les composés solides sont parfaitement stables et se conservent indéfiniment.

Chaleur de neutralisation. — Ces composés sont des acides énergiques. Voici leur chaleur de neutralisation comparée à celle de l'acide sulfurique dans les mêmes conditions de dilution (1 molécule dans 20 litres environ).

$(\text{Cr}^2\text{SO}^4)\text{H}^2$ diss. + 2NaOH diss.	+	33,3 ^{cal}
$(\text{Cr}^25\text{SO}^4)\text{H}^4$ diss. + 4NaOH diss.	+ 2 ×	33,0
$(\text{Cr}^26\text{SO}^4)\text{H}^6$ diss. + 6NaOH diss.	+ 3 ×	32,0
SO^4H^2 diss. + 2NaOH diss.	+	30,8

On voit d'après ces nombres que ces acides sont plus énergiques que l'acide sulfurique et que leur énergie va en diminuant à mesure que croît leur richesse en acide sulfurique.

Chromosulfates. — On les obtient très facilement comme les acides eux-mêmes en évaporant au bain-marie une dissolution renfermant une molécule de sulfate de chrome et une, deux ou trois molécules de sulfate métallique. On obtient ainsi des composés solubles dont la dissolution ne précipite pas par le chlorure de baryum, en se plaçant toujours bien entendu dans les conditions que j'ai indiquées. Ces solutions sont plus stables que celles des acides correspondants. Je décrirai ces sels dans un mémoire spécial (1).

(1) Je dois mentionner que M. Étard a décrit (*C. R.*, t. 84 et 86) quelques composés qui ont la même composition que les chromotrisulfates, mais qu'il n'est pas possible d'identifier avec ceux-ci parce qu'ils sont insolubles.

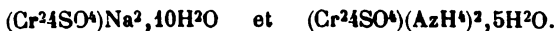
Transformation des aluns de chrome en chromosulfates alcalins. — Mais je veux néanmoins signaler dès maintenant un curieux procédé de préparation des chromosulfates alcalins. On remarquera que les chromosulfates alcalins sont isomères des aluns de chrome. Eh bien il est très facile de transformer les aluns de chrome *solides* en chromosulfates alcalins ; il suffit pour cela de les déshydrater partiellement par la chaleur.

Ainsi, si l'on veut transformer l'alun de potassium



en chromosulfate de potassium, on maintient d'abord l'alun pulvérisé à 90° pendant quelques heures ; dans ces conditions il perd 12 molécules d'eau. On peut alors le chauffer à 110° sans qu'il fonde. On le maintient à cette température jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 4 molécules d'eau. On obtient ainsi un sel vert qui est le chromosulfate de potassium $(\text{Cr}^{24}\text{SO}^4)\text{K}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. En effet, si l'on met ce composé au contact de l'eau froide, il commence à se dissoudre au bout d'une heure et sa dissolution est complète au bout de plusieurs heures. Cette dissolution étendue ne précipite pas par le chlorure de baryum ; elle ne renferme donc pas de sulfate de potassium. Elle ne présente pas non plus les caractères d'un sel de chrome. Mais elle précipite immédiatement par le chlorure de platine ou l'acide picrique ; c'est donc un sel de potassium. Le sel *solide* ne renferme pas non plus de sulfate de potassium, car sans cela il céderait ce sulfate à l'eau pendant la première heure, ce qui n'a pas lieu. *L'alun de chrome solide, déshydraté partiellement est donc du chromosulfate de potassium.*

On transforme de même l'alun de sodium et l'alun d'ammoniaque en chromosulfates ;

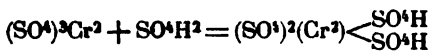


Ces deux chromosulfates sont verts et se dissolvent dans l'eau en quelques minutes.

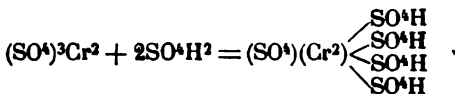
Je décrirai les autres chromosulfates dans un mémoire spécial.

Constitution. — Il résulte des propriétés de ces composés qu'on ne doit pas les considérer comme des sulfates doubles puisqu'ils ne présentent pas la réaction caractéristique des sulfates. Je vais

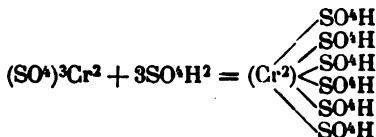
faire voir qu'on peut admettre pour ces composés la constitution suivante :



Acide chromosulfurique.



Acide chromodisulfurique.

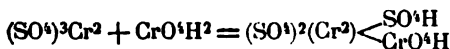


Acide chromotrisulfurique.

Cette constitution est établie par l'existence et les propriétés d'un quatrième acide nouveau, l'*acide chromosulfochromique*.

Acide chromosulfochromique. — J'ai réussi à combiner une molécule de sulfate vert de chrome avec une molécule d'acide chromique, et j'ai ainsi obtenu un composé $\text{Cr}^2\text{SO}_4\cdot\text{CrO}^4\text{H}^2$ dans lequel l'acide sulfurique et l'acide chromique sont dissimulés tous les deux. C'est un acide bibasique ; c'est l'acide chromosulfurique dans lequel SO^4H^2 est remplacé par CrO^4H^2 . Je décrirai dans un mémoire prochain la préparation de cet acide et de ses sels.

Je veux seulement maintenant montrer comment ce composé peut nous éclairer sur la constitution des acides chromosulfuriques. Si cette constitution est celle que j'ai indiquée, l'acide chromosulfochromique doit avoir la constitution suivante :



Acide chromosulfochromique.

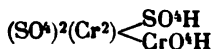
de telle sorte que si on sature cet acide bibasique par deux molécules de soude, l'une saturera le groupe SO^4H , l'autre le groupe CrO^4H .

Pour m'assurer qu'il en est bien ainsi, j'ai mesuré la chaleur dégagée dans l'action successive de deux molécules de soude sur cet acide. La première molécule dégage 16 calories, la deuxième 12^{cal} 3 seulement.

Or, 16 calories c'est précisément la chaleur dégagée dans l'action d'une première molécule de soude sur l'acide chromosulfu-

rique $(\text{Cr}^24\text{SO}^4)\text{H}^2$ et d'autre part $12^{\text{cal}},3$ est très voisin de la chaleur de neutralisation de l'acide chromique (13^{cal}).

On est donc en droit de conclure de ces mesures que dans la neutralisation de l'acide chromosulfochromique la première molécule de soude sature un groupe SO^4H et la deuxième un groupe CrO^4H , c'est-à-dire que la constitution de l'acide chromosulfochromique est bien exprimée par la formule



et que par suite l'acide chromosulfurique à une constitution analogue.

Dans un prochain mémoire, je décrirai un autre composé encore plus riche en acide sulfurique que l'acide chromotrisulfurique, mais qui possède une constitution et des propriétés complètement différentes.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 113. — Remarques sur la détermination du titre des acides fixes et volatils du vin; par M. J.-A. MULLER.

Dans une note publiée récemment dans le *Bulletin* (t. 7, 3^e série, p. 830 (1892), j'ai décrit deux méthodes pour déterminer l'acide carbonique ainsi que les titres, évalués en acide sulfurique, des acides fixes et volatils du vin. La seconde de ces méthodes n'étant du reste, qu'une simplification de la première.

Le but de la présente note est de compléter, en les précisant, les indications données dans mon mémoire antérieur.

Certains vins malades renferment des quantités assez considérables d'acide lactique; or, l'on sait que cet acide se transforme facilement, même à la température ordinaire, en anhydrides, et que cette transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée (Wislicenus) (1).

Il en résulte que si l'on titre, à froid, à l'aide d'une liqueur alcaline, le résidu de l'évaporation d'un vin renfermant de l'acide lactique, l'on doit obtenir un titre d'autant plus faible que l'évaporation du liquide et la dessiccation du résidu auront duré plus longtemps. Au contraire, si l'on fait bouillir, à l'abri de l'air, la solution aqueuse de ce résidu avec un excès de liqueur de baryte, — comme je conseille de le faire dans ma précédente note, — l'acide dilactique et la lactide, qui ont pu se former pendant le chauffage,

(1) *Liebig's Annalen*, t. 164, p. 181 et suiv.

seront transformés en acide lactique ou, plus exactement, en lactate de baryum.

Mais en opérant ainsi, les anhydrides normalement contenus dans le vin se transformeront aussi en acides, et le titre trouvé sera trop fort. De sorte qu'il faudra, pour trouver les acides volatils, titrer le vin, après expulsion de CO_2 , dans les mêmes conditions que le résidu d'évaporation. La différence des deux titres ainsi trouvés sera égale au titre des acides gras volatils (moins l'acide carbonique).

Ensuite, pour avoir le titre correspondant aux acides fixes, il faudra faire, après expulsion de l'acide carbonique, un troisième titre (c), en neutralisant simplement à froid, avec la liqueur de baryte, un même volume de vin que ceux ayant servi aux titrages précédents : la différence entre ce titre et celui dû aux acides volatils sera égale au titre des acides fixes et des sels acides.

Enfin, en titrant le vin tel quel, à froid, et en retranchant du nombre trouvé le titre c, obtenu plus haut, on aura le titre de l'acide carbonique.

Cette manière d'opérer complique un peu les opérations de la première méthode, et je me suis proposé de chercher s'il était utile de la suivre dans la majorité des cas.

A cet effet, j'ai choisi trois sortes de vins rouges d'Algérie : 1° un vin tourné renfermant des quantités assez considérables d'acide lactique ; 2° un vin jeune, de trois mois et demi d'âge ; 3° un vin vieux, de la récolte de 1889 et conservé à Alger depuis cette époque. Ces trois sortes de vins provenaient du reste des mêmes cépages et du même vignoble.

J'ai pris les titres de ces vins en suivant les méthodes indiquées dans ma précédente note, soit en faisant bouillir les liquides avec un excès de liqueur de baryte et revenant avec une liqueur d'acide chlorhydrique (titres à chaud) ; soit en neutralisant simplement ces liquides avec la liqueur de baryte, à froid.

Pour faire les titres à chaud, l'on ajoutait au mélange, neutralisé à froid, un excès d'un centimètre cube environ de liqueur de baryte, l'on faisait bouillir trois à quatre minutes dans un petit ballon muni d'un tube effilé ; puis, après avoir légèrement acidifié la masse à l'aide d'un volume connu d'une liqueur d'acide chlorhydrique, le mélange était filtré sur un filtre Schleicher et Schüll, préalablement bien lavé à l'eau bouillante. Enfin, après lavage du précipité, l'on revenait au point neutre à l'aide de la liqueur de baryte.

Sur le tableau suivant se trouvent consignés les résultats de ces titrages. Chacun des nombres donnés est la moyenne de deux

déterminations qui, en général, concordaient à moins d'un demi-milligramme près. L'acidité est exprimée en centigrammes d'acide sulfurique pour un volume de 10 centimètres cubes de vin.

Les titres des acides fixes et volatils afférents à la seconde méthode ont été obtenus en corrigeant, à l'aide de la table de correction insérée dans ma dernière note, les titres trouvés directement.

		VIN TONNÉ.	VIN JEUNE.	VIN VIEUX.
		gr	gr	gr
1 ^{re} MÉTHODE.	Titre avant ébullition, à froid.....	6,12	6,53	4,67
	Titre après ébullition { à froid.....	5,83	5,96	4,25
	dans le vide..... { à chaud.....	6,49	5,58	4,53
	Titre du résidu..... { à froid.....	3,60	4,98	2,93
	à chaud.....	4,22	4,62	3,22
	Titre de CO ² , à froid.....	0,27	1,26	0,42
	Titre des acides vo- { à froid.....	2,25	1,01	1,32
	latils..... { à chaud.....	2,27	0,96	1,31
	Titre des acides fixes { à froid.....	3,60	4,25	2,93
	et des sels acides.. { à chaud.....	3,58	4,30	2,91
2 ^e MÉTHODE.	Titre avant ébullition, à froid.....	6,12	6,53	4,67
	Titre après ébullition, à chaud.....	5,63	5,12	4,10
	Titre du résidu, à froid.....	3,93	4,37	3,14
	Titre de CO ²	0,33	1,37	0,50
	Titre des acides volatils.....	1,96	0,88	1,12
	Titre des acides fixes et des sels acides...	3,79	4,30	3,05

Ces chiffres nous prouvent que les nombres déduits des titres pris à froid ou à chaud sont sensiblement égaux pour les trois vins examinés.

Grâce au peu de temps que demande l'évaporation du vin et la dessiccation du résidu, ainsi qu'à la température, bien inférieure à 100° à laquelle ce dernier est soumis pendant l'opération, il ne se forme pas dans ce cas de quantités sensibles d'anhydrides lactiques ou autres.

Cependant, si l'on avait à titrer un vin contenant de notables quantités d'éthers volatils, le titre des acides volatils pris à chaud serait plus élevé que celui exécuté à froid en vase ouvert, à cause de la saponification partielle de ces éthers du vin, pendant l'ébullition avec un excès de baryte.

Alors, pour évaluer le titre des acides volatils éthérifiés, le chauffage du vin avec un excès de baryte devra se faire en vase clos pour éviter toute perte d'éther : la différence entre les titres à froid et à chaud des acides volatils sera, dans ce cas, égale au titre des acides volatils éthérifiés.

Mais, en général, surtout pour les vins jeunes, il sera inutile de recourir aux titrages à chaud, et les titrages à froid, exécutés en suivant la première ou la seconde méthode indiquée dans ma note précédente, suivant la précision qu'on désire, conduiront à des résultats satisfaisants.

N° 224. — Sur les sels à acides organiques du diamidophénol (orthopara 1.2.4) et du triamidophénol 1.2.4.6; par MM. A. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

A la suite de notre étude sur l'action du sulfite de soude sur les sels du paramidophénol, du diamidophénol (1.2.4) et du triamidophénol (1.2.4.6) (1), nous avons été conduits à essayer de préparer les sels à acides organiques du diamidophénol et du triamidophénol; la base libre dans le cas du phénol diamidé et le sulfite dans le cas du dérivé triamidé nous offrant un moyen simple de préparer ces sels non encore décrits.

On sait que les chlorhydrates de ces corps sont préparés industriellement, car ils constituent de précieux développeurs photographiques. Tous les sels que nous allons décrire ont également été étudiés au point de vue de leur emploi comme développeurs. Nous signalerons, à propos de chaque sel, les propriétés intéressantes qu'il faut présenter dans cet ordre d'idées.

PRÉPARATION DES SELS DE DIAMIDOPHÉNOL.

Nous avons décrit dans une précédente communication le mode d'obtention du diamidophénol 1.2.4; nous n'y reviendrons pas (2).

Parmi les sels à acides organiques du diamidophénol, deux seulement nous ont paru présenter quelque intérêt au point de vue de leurs propriétés; ce sont l'oxalate et le picrate. Tous les autres forment des solutions très altérables desquelles on ne peut isoler les sels à l'état cristallisé, car même évaporées dans le vide, ces solutions brunissent très rapidement. Nous ne décrirons donc que ces deux sels, qui ont fait l'objet particulier de notre étude.

Oxalate de diamidophénol.

En traitant le diamidophénol 1.2.4 par une solution aqueuse d'acide oxalique, la base se transforme peu à peu en une poudre blanche cristalline presque insoluble dans l'eau. On peut obtenir

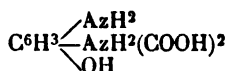
(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, mai 1893.

(2) *Ibid.*, mai 1893.

ce même corps par double décomposition, en faisant réagir l'une sur l'autre des solutions aqueuses de chlorhydrate de diamidophénol et d'oxalate neutre de potasse. Du reste, un oxalate soluble quelconque peut produire la même réaction, mais pas l'acide oxalique, car dans la double décomposition il se forme de l'acide chlorhydrique qui tend à déterminer la réaction inverse. La réaction a lieu quelques secondes après le mélange des deux solutions; il se dépose peu à peu un précipité cristallin blanc qui est complet après trois à quatre minutes. Ce composé, presque insoluble dans l'eau froide, peut être débarrassé de l'excès des réactifs et des produits de la réaction par des lavages répétés. Finalement on l'essore à la trompe et on le sèche sur une brique en plâtre, puis à l'étuve vers 40-50°. On obtient ainsi une poudre cristalline blanche que nous avons soumise à l'analyse. Voici le résultat que nous a donné le dosage d'azote :

	Trouvé.	Calculé pour
Azote 0/0	13.1	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{cases} \begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{pmatrix} \end{array}$ 13.08

Cet oxalate paraît donc répondre à la formule



et, en effet, en faisant réagir des proportions équimoléculaires d'oxalate de potasse et de chlorhydrate de diamidophénol, on obtient un rendement rigoureusement théorique. Ainsi, 20 grammes de chlorhydrate de diamidophénol et 19 grammes d'oxalate neutre de potasse, dissous chacun dans 200 centimètres cubes d'eau froide, donnent 21^{sr},5 d'oxalate de diamidophénol (rendement théorique).

Propriétés. — Comme nous l'avons dit, ce corps se présente sous forme de petits cristaux blancs. L'eau froide en dissout environ 1/2000 (1). Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid : à 100° l'eau en dissout 3/100. Vers cette température, il s'altère très peu; l'eau se colore simplement en rose et l'oxalate se dépose par refroidissement. Il est également peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, plus soluble dans l'alcool chaud.

Il se dissout facilement à froid dans les acides minéraux et les alcalis, et à chaud dans les acides organiques. Les solutions alcali-

(1) Cette solution au 1/2000 développe lentement l'image latente photographique.

lines incolores se colorent rapidement en rouge dans le cas de la potasse et de la soude en absorbant l'oxygène de l'air, et en bleu dans le cas de l'ammoniaque. Cette dernière réaction est très sensible : la solution aqueuse au 1/2000 donne encore une coloration bleue intense avec l'ammoniaque, par agitation avec l'air. Chauffé, il brûle en donnant un charbon très volumineux, vingt ou trente fois plus grand que le volume primitif.

Bien qu'insoluble dans l'eau, l'oxalate de diamidophénol se dissout facilement dans les solutions aqueuses de certains sels à réaction alcaline faible, comme le sulfite et l'acétate de soude. Ainsi que nous l'avons montré dans une récente communication (1), la solution d'oxalate de diamidophénol dans le sulfite de soude constitue un réducteur énergique et un développateur de l'image latente photographique doué de précieuses qualités. Sa solubilité dans les solutions de sulfite de soude augmente avec la teneur en sulfite sans pourtant qu'il y ait proportionnalité. Ainsi 100 centimètres d'une solution de sulfite de soude anhydre à 2 0/0 dissolvent 1^{er},5 d'oxalate, une solution à 10 0/0 en dissout 5^{es},5, et 100 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de sulfite, c'est-à-dire à 17 0/0, en dissolvent 7 grammes. Ces solutions sont incolores et se colorent peu à peu à l'air en jaune foncé par absorption d'oxygène.

Picrate de diamidophénol.

Nous l'avons d'abord préparé par l'action directe de l'acide picrique sur le diamidophénol ; mais on peut l'obtenir plus facilement en mélangeant des solutions aqueuses d'acide picrique et de chlorhydrate de diamidophénol. Il se forme après quelques minutes de belles aiguilles prismatiques jaunes qui vont peu à peu en augmentant jusqu'à former une bouillie cristalline.

Ces cristaux, très peu solubles dans l'eau froide, peuvent être purifiés par des lavages par décantation et sur filtre. Finalement on les essore, on les sèche sur une brique poreuse, puis à l'étuve vers 40-50°. Soumis à l'analyse, ils donnent les résultats suivants pour le dosage d'azote :

	Trouvé.	Calculé pour
Azote 0/0	18.8	$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{array} + \left(\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{AzO}^3 \\ \text{AzO}^3 \\ \text{AzO}^3 \end{array} \right)^2$
		19.2

On a donc probablement un dipicrate ; du reste, on obtient le

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, juin 1898.

rendement maximum en picrate en faisant réagir 1 molécule de chlorhydrate de diamidophénol sur 2 molécules d'acide picrique.

Propriétés. — Le picrate de diamidophénol se présente sous forme d'aiguilles soyeuses feutrées, jaune citron, très altérables à l'air, lorsqu'elles sont humides elles deviennent peu à peu vert sale ; inaltérables à l'état sec. Elles fondent à 120° en se décomposant et donnant un goudron rouge brun. Ce picrate est peu soluble dans l'eau froide (1 gr. se dissout dans 33 parties d'eau à 15°), plus soluble à chaud qu'à froid, et peut cristalliser par refroidissement de la solution saturée à chaud. Les cristaux ainsi obtenus sont jaune brun ; la solution aqueuse est brun clair et devient de plus en plus foncée à l'air par l'absorption d'oxygène.

Il est assez soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud qu'à froid ; par refroidissement la solution donne de beaux cristaux jaunes ; il se dissout facilement dans l'éther, l'acétone ; il est insoluble dans le benzène.

Les acides le dédoublent à chaud en acide picrique et sel correspondant de diamidophénol. Il se dissout dans les alcalis ; les solutions absorbent rapidement l'oxygène de l'air en se colorant en brun rouge foncé, avec la potasse et la soude, et, en vert foncé, avec l'ammoniaque.

Chauffé, il se décompose brusquement vers 120° avec déflagration et laisse un fort résidu de charbon. Le picrate de diamidophénol réduit les sels d'argent solubles. Ses propriétés photographiques ne présentent aucun intérêt.

Sels de triamidophénol.

Nous avons essayé de préparer ces sels à partir du sulfite de triamidophénol, dont nous avons indiqué le mode d'obtention (1).

Ce corps, sous l'influence des acides, dégage tout son acide sulfureux vers la température de 30 à 40° et donne les sels correspondants de triamidophénol. Tous les sels que nous avons étudiés, formiate, acétate, oxalate, tartrate, citrate, présentent peu d'intérêt ; leurs solutions brunissent très rapidement à l'air, et si on essaie de les évaporer dans le vide, on n'obtient que des croûtes cristallines, brunes, mal définies.

Le picrate de triamidophénol seul nous a paru intéressant. Nous l'avons préparé par l'action de l'acide picrique en solution aqueuse

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, mai 1893.

saturée à froid sur le sulfate de triamidophénol. Nous l'avons également obtenu en faisant réagir deux solutions aqueuses froides de chlorhydrate de triamidophénol et d'acide picrique. Dans ce dernier cas, on n'observe qu'après quelques minutes seulement la formation de superbes aiguilles cristallines jaune citron qui se groupent en formant de petites sphères dont le nombre augmente lentement jusqu'à ce que la liqueur se prenne en une bouillie cristalline. Ces cristaux, peu solubles dans l'eau, peuvent être facilement purifiés par lavages répétés à l'eau froide; on lesessore, puis on les sèche sur briques en plâtre, et finalement à l'étuve vers 40-50°.

Soumis à l'analyse, ils donnent les résultats suivants pour le dosage d'azote :

	Trouvé.	Calculé pour
		$C^3H^3 \left(\begin{smallmatrix} AzH^2 \\ OH \end{smallmatrix} \right)^3 + (C^3H^3 \left(\begin{smallmatrix} AzO^2 \\ OH \end{smallmatrix} \right)^3)^2$
Azote 0/0	20.4	20.3

Ce corps est donc probablement un tripicrate de triamidophénol, et, en effet, on obtient le rendement maximum en faisant réagir 1 molécule de chlorhydrate de triamidophénol sur 3 molécules d'acide picrique.

Propriétés. — Le picrate de triamidophénol se présente sous forme de cristaux soyeux jaunes, feutrés, peu solubles dans l'eau froide (1 gr. se dissout dans 500 parties d'eau à 15°), plus solubles à chaud qu'à froid, très solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud. solubles dans l'éther et l'acétone. Toutes ces solutions sont vertes, tandis que celles du picrate de diamidophénol sont rouge brun. Si on essaye de faire cristalliser le picrate de triamidophénol par refroidissement des solutions chaudes, on obtient un produit altéré coloré en jaune verdâtre. Il est insoluble dans le benzène. Ce picrate se dédouble à chaud par les acides en acide picrique et sel correspondant de triamidophénol; il est peu soluble dans les alcalis; les solutions absorbent peu à peu l'oxygène de l'air en se colorant en brun rouge.

Il est très altérable à l'air à l'état humide et se colore peu à peu en vert olive foncé; à l'état sec, il ne s'altère pas sensiblement. Chauffé, il fond vers 96-97° en donnant un goudron noir qui se décompose spontanément vers 140-150°, avec production de lumière, en dégageant une grande quantité de gaz.

Ce corps ne réduit que très lentement les sels d'argent solubles: ses propriétés photographiques ne présentent aucun intérêt.

N° 115. — Sur le phénylallylcarbinol; par M. H. FOURNIER.

La méthode de M. Saytzeff (action du zinc et d'un iodure alcoolique sur une acétone) a permis de préparer un certain nombre d'alcools tertiaires. En faisant réagir l'iodure d'allyle sur l'aldéhyde éthylique, M. Kuwschinow a obtenu un alcool secondaire, le méthylallylcarbinol (*Ber.*, 21).

J'ai constaté qu'un procédé tout semblable pouvait être appliqué dans la série aromatique à la préparation des alcools secondaires.

J'ai tout d'abord fait réagir l'iodure d'allyle sur l'aldéhyde benzylque.

Dans un ballon contenant 30 grammes de tournure de zinc extrêmement mince, on verse goutte à goutte un mélange de 40 grammes d'aldéhyde benzylque, 72 grammes d'iodure d'allyle et 140 grammes d'éther absolu. On chauffe au bain-marie à 35° pour amorcer la réaction. Puis celle-ci se continue d'elle-même; on la modère au besoin en refroidissant le ballon si elle devient trop vive. L'introduction du mélange achevée, on chauffe à 50° durant une ou deux heures. Après refroidissement, on filtre la solution éthérée; on y ajoute de l'eau qui détermine la formation d'un très volumineux précipité d'oxyde de zinc, qu'on dissout ensuite par addition d'acide chlorhydrique étendu. La solution éthérée est décantée et agitée avec du bisulfite de sodium dans le but d'enlever la petite quantité d'aldéhyde qui n'est pas entrée en réaction. Après lavages au carbonate de sodium et à l'eau, on chasse l'éther au bain-marie, on sèche sur du carbonate de potassium fondu et on distille. La plus grande partie du liquide passe entre 228-231°. Rectifié une seconde fois, le produit bout à 228-229° sous la pression atmosphérique. Il faut éviter de soumettre ce corps à des fractionnements répétés: il se décompose en effet peu à peu à la distillation en perdant de l'eau et en se transformant en une huile épaisse bouillant bien au-dessus de 300°. Je reviendrai plus tard sur l'étude de ce produit de déshydratation.

Le produit bouillant à 228-229° se présente sous la forme d'un liquide incolore, un peu épais, à faible odeur aromatique. Il est très réfringent; son indice de réfraction pour la raie D est de 1,534 à la température de 17°. Sa densité à 18° est de 1,004. Il est assez difficilement entraînable par la vapeur d'eau.

C'est un corps incomplet qui fixe directement deux atomes de brome.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O$.
C	80.96	81.10
H	8.15	8.10

En outre, le poids moléculaire, déterminé à l'aide d'une solution benzénique du corps par la méthode de M. Raoult, a conduit aux nombres suivants :

Matière employée.....	3 ^{gr} ,298	
Abaissement de température observé.....	1°,47	
	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire	152	148

Ce corps a donc la composition du phényllallylcarbinol



Pour m'assurer qu'il en possédait également la fonction chimique, j'ai cherché à le transformer en éther. Ni le chlorure acétique, ni le chlorure benzoïque ne conviennent pour cela : ces deux réactifs se comportant comme des agents de déshydratation. Au contraire, on obtient facilement l'éther acétique en faisant agir sur l'alcool l'anhydride acétique. A cet effet, on chauffe pendant trois heures à 130° un mélange de 30 grammes de phényllallylcarbinol et de 40 grammes d'anhydride acétique. On traite par l'eau le produit de la réaction, on reprend par l'éther, on lave à l'eau, on sèche avec le chlorure de calcium et on distille. Après rectification, on obtient un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 239-240°, de densité 1,015 à 18° et qui donne à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5CHO(COCH^3)^2C^3H^5$.
C	75.63	75.78
H	7.60	7.36

L'action de l'iodure d'allyle sur l'aldéhyde benzylique en présence du zinc conduit donc bien à l'obtention du phényllallylcarbinol.

Ce procédé de préparation des alcools secondaires dans la série aromatique peut être généralisé : je décrirai prochainement un autre alcool que j'ai obtenu en faisant réagir l'iodure d'allyle sur l'aldéhyde cuminique.

(Laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 116. — De l'action du zinc et du magnésium sur les solutions métalliques et du dosage de la potasse; par A. VILLIERS et F. BORG.

Les méthodes électrolytiques, qui permettent de doter et souvent même de séparer les métaux, sont de plus en plus utilisées en chimie analytique. Il semble cependant, au premier abord, qu'on pourrait, dans un grand nombre de cas, leur substituer une méthode plus rapide, consistant à déplacer les métaux par un autre métal, tel que le zinc ou le magnésium.

En réalité, ce dernier procédé ne peut être appliqué qu'à un nombre de cas fort limité (cuivre, or, platine), et les métaux ne sont pas précipités, en général, à l'état de pureté, mais à l'état d'alliages contenant des quantités plus ou moins grandes de magnésium et de zinc.

La proportion de ces derniers varie avec l'acidité des liqueurs et avec le poids du métal employé. Une autre cause influe aussi d'une manière curieuse sur cette proportion : c'est le degré de pureté du métal. C'est ainsi que les poids de platine déplacés par des poids égaux de divers échantillons de zinc dans des volumes égaux d'une même solution de chlorure de platine ont été 100,92, 110,39, 119,12 0/0, c'est-à-dire que le platine a été précipité avec des surcharges de 0,92, 10,39, 19,12 0/0. Or, le premier échantillon de zinc avait été préparé par l'électrolyse d'une solution ammoniacale de sulfate de zinc pur; le second était un zinc distillé ne renfermant comme impureté que des traces de carbone inappréciables à la balance; le troisième était du zinc du commerce, contenant 1,1 0/0 d'impuretés, dont 0,44 de matières fixes.

Ces résultats montrent que le zinc ne peut être employé pour le dosage du platine, même après correction relative aux impuretés. Dès que le zinc est impur, la présence des impuretés, même dans une proportion infiniment faible, détermine la fixation d'une très notable quantité de ce métal sur le platine. Le zinc électrolytique donne des résultats seulement approximatifs.

Le magnésium (1), tel qu'on le trouve dans le commerce sous la forme de rubans convient, au contraire, parfaitement pour le dosage du cuivre, de l'or, du platine et par suite du potassium après précipitation à l'état de chlorure double de platine et de potassium (2).

Dosage du cuivre. — Lorsque le cuivre n'est pas accompagné

(1) L'emploi du magnésium a déjà été proposé par C. Scheibler, pour l'analyse des chloraurates et chloroplatinates organiques. (*D. ch. G.*, 1869, p. 226.)

(2) L'aluminium pur pourrait aussi convenir; mais, tel qu'on le trouve ac-

d'autres métaux que les métaux alcalins et terreux, on peut le doser très exactement et très rapidement à l'état métallique, en traitant ses solutions par le magnésium. Le cuivre est ainsi mis en liberté, dans une liqueur légèrement acide, sous la forme d'un précipité grenu, très facile à laver. On termine le lavage à l'alcool, on sèche à 100° et l'on pèse.

On peut se servir d'un filtre pesé ou, plus simplement, entraîner le cuivre réduit dans une petite capsule pesée.

Le procédé n'est pas applicable en présence de métaux tels que le zinc, facilement attaquables par l'acide chlorhydrique ; il se produit des alliages, même dans les liqueurs très acides.

Dosage du potassium. — Quand on dose la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium, on recueille le précipité sur un filtre pesé après dessiccation, ou bien on incinère le filtre, on calcine le précipité dans l'hydrogène et on dose le platine dans le résidu, après avoir entraîné le chlorure de potassium par l'eau. Le premier procédé présente les causes d'erreur inhérentes à la méthode des filtres pesés. Le second est long et exige l'incinération successive de deux filtres.

La méthode suivante est très rapide et très exacte. Le chlorure double, obtenu comme à l'ordinaire, est lavé avec un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther anhydre, dans la capsule où il a été formé, jusqu'à ce que les liqueurs filtrées passent absolument incolores, résultat que l'on peut obtenir avec un très petit volume du mélange. On dissout dans l'eau bouillante le sel restant dans la capsule ou retenu par le filtre, en recueillant la solution dans un vase conique. On ajoute à cette dernière un peu d'acide chlorhydrique pur, et l'on introduit successivement des fragments de magnésium jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée et que le magnésium se dissolve sans que sa surface soit ternie.

Le platine ainsi précipité est très facile à laver et n'adhère pas aux parois. On l'entraîne sur un filtre sans plis ; on incinère le filtre après lavages et dessiccation et on calcine le platine dont le poids, multiplié par 0,3939 ou par 0,4747, donne le poids correspondant de potassium ou de potasse.

Cette méthode est surtout très avantageuse dans le dosage de la potasse en présence de la soude et d'autres corps, à l'exception des sels ammoniacaux. Il suffit de substituer ce mode de mise en

tuellement dans le commerce, il renferme du fer et laisse une poudre noire insoluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui occasionne une surcharge très sensible.

liberté du platine à celui qui a été proposé par MM. Corenwinder et Contamine dans la méthode très élégante qu'ils ont proposée pour le dosage de la potasse dans des mélanges tels que les salins ou les potasses raffinées. Cette méthode est fondée, comme on le sait, sur la réduction par le formiate de soude du précipité impur de chloroplatinate de potassium mélangé à des corps tels que des sels de soude, de chaux, de magnésie, de fer, d'alumine, de silice. Le formiate de soude donne du platine très divisé, très adhérent aux vases et d'une filtration difficile (1).

Par l'emploi du magnésium, nous avons obtenu exactement 100 0/0 du potassium contenu dans du sulfate de potasse mélangé avec de grandes quantités de phosphate et sulfate de soude, de chlorure de calcium, de magnésium, de fer et de sulfate d'alumine, à la condition d'employer un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther *anhydres* pour la précipitation et le lavage de chloroplatinate.

Nous ferons remarquer en terminant qu'en présence des bromures, le précipité produit par le chlorure de platine peut contenir plus ou moins de brome, remplaçant une quantité équivalente de chlore, substitution qui est même indiquée par la couleur foncée du précipité. Seule, la détermination du poids du platine donnera, dans ce cas, un résultat exact.

Nous rappellerons enfin qu'on ne doit pas oublier de transformer les sels de potasse en chlorure, si les acides sont volatils, ou d'aciduler par l'acide chlorhydrique, dans le cas contraire. Dans une solution de sulfate de potasse, par exemple, une portion de ce sel resterait mélangée au chloroplatinate formé.

Avec la modification que nous proposons, la méthode de MM. Corenwinder et Contamine constitue le procédé de séparation de la potasse le plus rapide et le plus sûr. Elle peut être immédiatement appliquée au dosage de la potasse dans un engrais minéral, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer aucune séparation préalable de métaux, autre que celle de l'ammoniaque.

(1) L'emploi comme réducteur de l'aldéhyde formique, proposé par MM. Ferdinand Jean et Trillat, ne nous a guère donné de meilleurs résultats. On obtient difficilement une réduction complète.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 117. — Les vins obtenus par fermentation basse;
par M. A. M. VILLON.

Nous avons cherché à appliquer au vin les principes de la fermentation basse, si bien étudiés et si bien établis pour la fermentation de la bière. Nos idées, après avoir été vivement combattues par des viticulteurs compétents (compétents sur la fabrication du vin seulement, s'entend), nous avons eu le plaisir de trouver un homme de progrès qui a bien voulu mettre une partie de sa récolte à notre disposition, pour y faire nos études; nous avons nommé M. Emile Genin, propriétaire viticulteur à Lantignie, près Beaujeu (Rhône).

Nous avons opéré sur du vin de Beaujolais, et avons obtenu le refroidissement du moût à 4° par de l'acide carbonique liquide, circulant dans un serpentin placé au fond de la cuve. Nous ne relatons pas ici toutes les expériences que nous avons entreprises, nous ne donnerons que les résultats pratiques que nous avons obtenus.

1° En nous plaçant dans les conditions ordinaires, sans addition de ferment, la fermentation est paresseuse; la force active de la levure du vin est pour ainsi dire paralysée.

Peu à peu elle se fait à ce nouveau régime et la fermentation suit très lentement son cours. Le vin obtenu est incomplètement fermenté.

2° En additionnant le moût d'une forte dose de levure, la fermentation marche plus rapidement que dans le premier essai. Cependant, après un laps de temps assez long, la fermentation n'est pas complètement terminée.

3° Nous avons opéré identiquement comme dans le second essai mais en aérant le moût avec de l'oxygène pur; le vin obtenu était plus fermenté et la levure avait plus de vigueur.

4° Nous avons *acclimaté* de la levure de vin au froid, par une série de 15 cultures dans un moût de vin froid, stérilisé à l'acide carbonique sous pression et passage à travers d'un filtre de porcelaine d'amianto.

Nous avons fait fermenter du vin ensemencé avec cette levure; cette fois, la fermentation a marché d'une façon régulière. Elle a

été plus longue que celle des vins placés dans des conditions normales.

Le vin était complètement fermenté.

Le vin, obtenu avec la levure basse, a un bouquet plus fin, plus agréable. L'eau-de-vie qu'on en retire est également plus fine que celle obtenue avec le même vin fermenté à la manière ordinaire.

Par la fermentation basse, le vin garde tout son arôme et il ne se produit pas de produits éthérifiés qui modifient ou cachent ses propriétés particulières, comme cela arrive pour les vins d'Algérie.

Nos essais seront un point de départ et nous demandons que quelques viticulteurs de bonne volonté les répètent dans différentes conditions.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

Recherches des alcools supérieurs et autres impuretés dans l'alcool éthylique; E. GOSSART (*C. R.*, 1893, t. **116**, p. 797). — Ce mode d'analyse se ramène à l'observation des roulements ou plongeurs de gouttes de composition connue, tombant de 1 millimètre de haut, avec un intervalle de 30 secondes, sur un ménisque en pente plane.

Le principe est celui-ci : deux mélanges liquides, semblables qualitativement, mais non quantitativement, roulent l'un sur l'autre, quand ils se rapprochent de l'identité de composition, mais font le plongeur l'un dans l'autre quand ils s'éloignent suffisamment de cette identité, et la ligne de démarcation très précise (marquée d'ailleurs par l'alternance des plongeurs et des roulements) se prête à l'analyse de l'un des liquides par l'autre.

Toutes les impuretés liquides que renferme le véhicule principal se dosent successivement par un réactif formé de ce liquide principal pur et de l'impureté qu'on a en vue; chacune des impuretés mélangées se comporte, dans certaines limites, comme si elle était seule.

L'auteur a cherché dans quelles conditions on pourrait faire cesser les roulements pour la plus petite différence de composition entre la goutte et la pente liquide. Il a obtenu les résultats suivants avec les alcools.

Un alcool ne roule bien sur lui-même qu'à partir de 20° (l'eau étant un des liquides qui se prêtent le plus mal au roulement à cause de sa grande chaleur latente).

L'alcool à 20° ne roule que sur des alcools de un peu plus de 19° et un peu moins de 21°; et l'alcool à 25° sur des alcools présentant un écart symétrique un peu plus grand.

Enfin, de 40 à 90°, un alcool quelconque roule et ne roule que sur tout alcool qui ne s'écarte de lui que de 5° en plus ou en moins.

Comme ces résultats sont indépendants des solutions étrangères, on en déduit le procédé alcoométrique qui suit, fondé sur cette relation bien simple : avec n^{co} d'un alcool N°, on en fait une eau-de-vie n° , en les étendant par de l'eau à N°.

1° Soit une liqueur de degré supérieur à 20°. On en mesure 20 centimètres cubes, on l'étend progressivement avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle commence, puis cesse de rouler à toutes gouttes sur une eau-de-vie à 20°. La moyenne des deux volumes ainsi obtenus sera le volume N de la dilution au moment où elle marquait 20°, c'est-à-dire présentait le roulement parfait sur 20°. N sera le titre.

2° Soit une boisson de degré inférieur à 20°, un vin par exemple. On prend 20 centimètres cubes de ce vin, puis, puis 20 centimètres cubes d'eau-de-vie de vinage 39°,2, que l'on mélange dans une fiole. Sans l'alcool du vin ce mélange serait à 20°. Pour compenser cet alcool, on ajoute peu à peu P dixièmes de centimètres cubes d'eau, jusqu'à obtenir le roulement parfait sur l'eau-de-vie à 20°. Le titre est P dixièmes de degré, comme le démontrent un petit calcul bien simple et l'expérience.

Mais on peut, par la même méthode, connaître non seulement le degré alcoolique, mais la proportion d'impuretés. Le procédé est plus sensible quand les deux alcools qu'on compare sont à 25°.

Alcool amylique. — Une différence d'environ 5 millièmes entre la composition de la goutte et celle du ménisque suffit pour empêcher les roulements.

Le cas le plus intéressant est le suivant : Soit l'alcool 25° à 6 millièmes d'alcool amylique dont on fait tomber dix gouttes sur l'alcool 25° du vase; on aura :

0 roulement sur l'alcool pur, roulement limite de cinq à sept gouttes sur 1 millième d'amylique, et roulement complet des dix gouttes sur l'alcool à 2, 3, 4, etc. millièmes.

Ces roulements durent généralement plus d'une minute, probablement à cause de l'insolubilité de l'alcool amylique. Les résultats sont indépendants de la présence des autres impuretés.

On voit donc que l'alcool 25° à 6 millièmes d'amylique constitue un réactif pour le dosage du ou des millièmes d'alcool amylique que peut contenir un spiritueux.

Il suffira d'amener ce spiritueux à 25°, par la règle rappelée plus haut, et de l'étendre avec de l'alcool 25° pur, jusqu'à ce que le roulement complet cesse pour faire place au roulement limite.

Alcool butylique. — La ligne de démarcation se confond à l'origine avec la précédente. L'alcool 25° à 6 millièmes d'alcool butylique sera donc ici encore le réactif.

Alcool propylique. — Il faut forcer un peu la dose, et prendre comme réactif dosant le millième, pour les mêmes raisons, l'alcool 25° à 7 millièmes de propylique.

Acétone. — L'alcool 25° à 20 millièmes d'acétone est le mélange le plus pauvre qui puisse plonger dans l'alcool pur. Mais il roule à limite sur l'alcool à 3 millièmes d'acétone et à toutes gouttes sur des mélanges plus riches. Il peut donc servir à doser l'acétone dans les méthylènes, alcools dénaturés, alcools fraudés.

Aldéhyde. — La sensibilité est la même que la précédente; mais elle est bien insuffisante dans la pratique, de même que pour le furfurol, même avec rectification.

La sensibilité est suffisante pour les impuretés de queue; on peut l'accroître, soit en prenant les alcools à 20°, soit en donnant la richesse 25° par une rectification qui concentre ces impuretés.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU MERCREDI 5 JUILLET 1893.

Présidence de M. COMBES.

Est nommé membre non résidant :

M. A. GARDAIR, directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi.

Est proposé comme membre non résidant :

M. J.-S. DE BENNEVILLE (de Philadelphie), présenté par **MM. W.-H. GREENE** et **J.-A. GENTH**.

M. LE PRÉSIDENT annonce que la séance prochaine de la Société chimique tombant le 14 juillet, celle-ci aura lieu le mercredi 12.

M. PELLET communique les divers procédés qui peuvent mener au dosage du sucre dans les betteraves. Il se sert du procédé direct et par diffusion à froid. Pour cela, au moyen d'appareils spéciaux, la betterave est réduite en pulpe très fine dont on pèse un poids déterminé qu'on délaie dans 200 centimètres cubes d'eau et qu'on défèque directement par le sous-acétate de plomb.

Puis l'on passe à l'examen au polarimètre. Le tube dans lequel est soumis le liquide à examiner est muni, à chacune de ses extrémités, d'une tubulure garnie d'un tube en caoutchouc permettant de remplir le tube par siphonage. Le tube dans lequel on fait l'examen est de petit diamètre, et l'auteur s'est assuré que le balayage du tube était complet quand on y avait fait passer trois ou quatre fois son volume du liquide.

On peut, avec un personnel de 15 à 17 personnes, faire 8 à 10,000 analyses par jour, ce qui met le prix de l'analyse à environ 3 centimes.

M. BIGOT décrit un système de four à gaz à récupération d'air chaud.

L'appareil est symétrique, ce qui permet de faire un chauffage régulier. On peut, de plus, opérer soit en flamme réductrice, soit en flamme oxydante. On obtient dans ce four d'une façon continue une température de $1,500^{\circ}$; on arrive en effet à agglomérer la topaze pulvérisée.

M. Bigot a constaté que le grès, c'est-à-dire la terre qui sert à la fabrication de ces poteries, contient du mica visible et aussi invisible.

Il pense que l'on doit attribuer la vitrification à ce mica, dont la proportion atteint facilement 25 0/0.

SÉANCE DU MERCREDI 12 JUILLET 1893.

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER, vice-président.

Est nommé membre non résidant :

M. J.-S. DE BENNEVILLE.

Est proposé comme membre non résidant :

M. CHAVANNE, pharmacien, route de Carouge, à Genève, présenté par MM. A. COMBES et Ph.-A. GUYE.

M. BIGOT dépose un pli cacheté.

M. TANRET présente deux nouveaux hydrates de carbone qu'il a retirés du topinambour : l'hélianthénine $12(C^{12}H^{10}O^{10})3H^{2}O^2$ ou $C^{144}H^{126}O^{126}$ et la synanthrine $8(C^{12}H^{10}O^{10})H^{2}O^2$ ou $C^{96}H^{82}O^{82}$. L'hélianthénine a le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -23^{\circ},5$, et la synanthrine $\alpha_D = -17^{\circ}$.

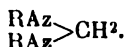
Ces corps sont fermentescibles. Comme l'inuline, la pseudo-inuline et l'inulénine, ils donnent, sous l'influence des acides étendus, ou de l'eau seule, un mélange de lévulose et de glucose.

Pour l'auteur, la lévuline ou synanthrose, sucre inactif ou peu actif du topinambour, n'existe pas. Ce n'est qu'un mélange de synanthrine et de saccharose qu'on peut dédoubler en ses deux composants par des précipitations fractionnées au moyen de la baryte et de l'alcool.

M. TRILLAT décrit les nouveaux composés qu'il a obtenus en

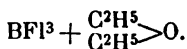
faisant agir l'aldéhyde formique sur les amines primaires et secondaires. Avec l'ammoniaque, en opérant dans certaines conditions, on obtient un autre composé que celui qui est décrit par les auteurs sous le nom d'hexaméthylèneamine. Il doit répondre à la formule $\text{HAz} : \text{CH}^2$. De même, avec la méthylamine et l'éthylamine, on obtient des corps cristallisés qui ont probablement la constitution $\text{CH}^3\text{Az} : \text{CH}^2$ et $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az} : \text{CH}^2$. Dans la série aromatique, la benzidine, la naphtylamine donnent des combinaisons analogues.

Avec les amines secondaires, M. Trillat obtient des combinaisons cristallines qui, d'après lui, doivent avoir la constitution



M. GASSELIN montre que le fluorure de bore ne se combine pas à l'éthylène pur.

Le fluoborate d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{BF}^3$ et le fluoxyborate $\text{C}^2\text{H}^5\text{BF}^3\text{O}$, obtenus par M. Landolph dans la réaction de ces deux gaz, ne se forment qu'avec l'éthylène renfermant de l'oxyde d'éthyle; ils doivent, par conséquent, être identifiés avec la combinaison moléculaire



M. BÉHAL, en son nom et en celui de M. CHOAY, expose les résultats préliminaires qu'ils ont obtenus dans l'étude des diphénoles et des éthers de ces derniers, contenus dans la créosote officinale.

Ils ont cherché à obtenir des produits cristallisés, et ils ne se sont arrêtés qu'après les avoir obtenus. Ce n'est encore qu'une communication préliminaire donnant les résultats positifs observés jusqu'à ce jour.

Le *créosol*, obtenu au moyen de la combinaison strontianique ou barytique, contient, en dehors du gayacol qu'on peut éliminer en grande partie par distillation fractionnée, un créosol bouillant à $221-222^\circ$, ayant pour densité à $0^\circ = 1,1112$, et qu'on peut obtenir à l'état de pureté en saponifiant son carbonate très bien cristallisé et fondant à 143° ; un homocréosol possédant une odeur rappelant la girofle, bouillant à 227° , ayant pour densité à $0^\circ = 1,0959$, et possédant un carbonate cristallisant dans l'alcool en magnifiques aiguilles fusibles à $108^\circ,5$.

Le dibenzoate de pyrocatechine fond à 87° et, contrairement à ce qui a été dit, ne se colore pas en solution alcoolique par le perchlorure de fer.

Le dibenzoate d'homopyrocatechine cristallise très bien et fond

à 63°; il ne se colore pas non plus par le perchlorure de fer en solution alcoolique. Il est très stable et ne saponifie qu'avec une grande difficulté par les alcalis en solution aqueuse.

M. A. HÉBERT présente un ouvrage intitulé : *Examen sommaire des boissons falsifiées*, et ayant trait à l'analyse des boissons fermentées.

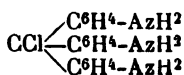
M. TASSILLY, en faisant agir la chaux sur une solution concentrée d'iodure de calcium en tube scellé, a obtenu un oxyiodure de calcium cristallisé en aiguilles et répondant à la formule $\text{CaI}^{13}\text{CaO16H}^{20}$. L'auteur se propose de préparer les composés analogues fournis par les métaux alcalino-terreux et d'étendre ses recherches à un certain nombre de métaux.

M. MAQUENNE a repris l'étude de la miellée des feuilles de tilleul, sur laquelle M. Boussingault a déjà donné, en 1869, quelques indications. D'après cet auteur, la miellée renfermerait de la saccharose, mélangée à du sucre interverti et un peu de dextrine. M. Maquenne a reconnu que le sucre que M. Boussingault avait pris pour de la saccharose est identique à la mélézitose de la manne de Perse. Sa proportion dans la miellée brute atteindrait environ 40 0/0 de son poids total, et il a été facile d'obtenir 100 grammes de mélézitose pure en partant de 100 kilogrammes de feuilles fraîches de tilleul. Il y aurait donc là un moyen facile de se procurer ce sucre intéressant.

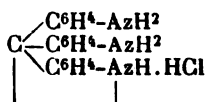
M. BÉCHAMP étudie l'état dans lequel se trouve le phosphate de chaux dans le lait, il présente les divers échantillons qui vont servir à ses expériences.

M. LAUTH, au nom de MM. PRUDHOMME et RABOT, présente une note qui vient à l'appui de la formule de constitution des sels de rosaniline de M. Rosenstiehl.

Il existe aujourd'hui deux formules de ces sels, l'une tendant à les considérer comme des éthers d'alcools tertiaires (Rosenstiehl), l'autre les envisageant comme des sels ammoniacaux (Fischer).



Rosenstiehl.



Fischer.

L'ammoniaque sèche passant sur le chlorhydrate de pararosaniline est absorbée lentement, il s'en fixe deux molécules qui se

dégagent ensuite sous l'influence de la chaleur en régénérant le chlorhydrate de rosaniline; or, dans l'hypothèse du sel ammoniacal (Fischer), il devrait se former du chlorhydrate d'ammoniaque et de la rosaniline libre. Il s'en suit que la formule de M. Rosenstiehl est corroborée par ces expériences.

M. FRIEDEL présente une note de M. Lepercq, qui a fait réagir les azotites sur l'éther α -bromopropionique; il a obtenu dans ces conditions un dérivé nitrosé qu'il identifie à l'oxime du pyruvate d'éthyle.

M. KLOBB, dans une communication préliminaire, annonce qu'il a obtenu des combinaisons moléculaires de pyridine et de divers permanganates; de ce nombre sont les sels d'argent, de mercure, de cuivre, de cadmium, de nickel et de zinc. Ce sont des précipités cristallins explosifs qui se forment même dans des liqueurs assez étendues. M. Klobb poursuit actuellement l'étude de cette réaction.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 118. — Sur la précipitation du manganèse par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, en vue de son dosage pondéral ou volumétrique, par M. Adolphe CARNOT.

Étudiant, il y a quelques années, l'emploi de l'eau oxygénée pour le dosage des métaux de la famille du fer (1), j'ai signalé ce fait que « le manganèse éprouve, comme le chrome, sous l'influence de l'eau oxygénée, une réduction en liqueur acide et une suroxydation en liqueur ammoniacale. »

Puis, insistant spécialement sur la seconde de ces réactions, j'ai montré qu'en versant dans la solution d'un sel de manganèse de l'eau oxygénée d'abord, puis de l'ammoniaque en excès, et chauffant à l'ébullition, on obtient, en quelques minutes, une précipitation complète du métal à l'état de suroxyde brun foncé.

Enfin j'ai annoncé que ce suroxyde présente une composition constante, l'état d'oxydation du manganèse étant exprimé par la formule Mn^6O^{11} ou $5MnO^2.MnO$, et que son dosage peut être fait par une méthode volumétrique, car 6 équivalents de manganèse correspondent exactement à 5 équivalents d'oxygène disponible.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1889, t. 1, p. 277.

Ces résultats ayant été contestés par M. Gorgeu, tandis qu'ils étaient, au contraire, pleinement confirmés par mes propres essais (1), j'ai cru devoir revenir sur la question, afin de mettre hors de doute le principe même de la méthode et ensuite de donner des règles pour son emploi dans les différentes circonstances qui peuvent se présenter.

I. — COMPOSITION DU PRÉCIPITÉ.

Je me suis tout d'abord proposé de fixer d'une façon certaine l'état d'oxydation du manganèse en faisant la précipitation dans les conditions les plus simples.

Une solution de sulfate de manganèse a été préparée et le titre en a été vérifié par trois procédés différents (1° évaporation et légère calcination du sulfate ; 2° transformation en oxyde rouge ; 3° transformation en sulfure) ; 50 centimètres cubes de la solution renfermaient 545 milligrammes de manganèse.

Prenant 50 centimètres cubes de cette solution, on y ajoute de l'eau jusqu'à former 400 centimètres cubes ; on y verse 10 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes, contenant environ 143 milligrammes d'oxygène disponible. On sursature rapidement par l'ammoniaque, qui forme aussitôt un précipité brun foncé, et on porte à 100° pendant une dizaine de minutes. L'eau oxygénée en excès est détruite par l'ébullition avec un excès d'ammoniaque. et le précipité prend une consistance, qui le fait déposer assez rapidement. Après quelques minutes de repos, on décante le liquide clair, on le remplace par de l'eau ammoniacale et on chauffe de nouveau à 100° pendant cinq minutes, afin d'être bien sûr que le précipité ne retient plus du tout d'eau oxygénée.

On recueille sur un filtre, on lave à l'eau bouillante, puis on perce le filtre et on fait tomber l'oxyde de manganèse à l'aide d'un jet d'eau distillée dans une fiole *ad hoc*, où on le traite par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur mêlés à 100 centimètres cubes d'eau et par 20 centimètres cubes, exactement mesurés à l'aide d'une pipette, d'acide oxalique normal.

Lorsque la dissolution est complète, on fait couler avec précaution, jusqu'à apparition de la coloration rose persistante, une solution titrée de permanganate de potasse, de manière à déterminer la quantité d'acide oxalique qui n'a pas été transformée en acide carbonique par le suroxyde de manganèse.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1890 t. 4, p. 401, 594 et 781.

Le permanganate ayant été titré par comparaison à la fois avec l'acide oxalique normal et avec une solution normale de sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque, le volume employé fait connaître la quantité d'oxygène qu'il a fourni pour compléter l'oxydation des 20 centimètres cubes d'acide oxalique, et, par différence, la quantité qui avait déjà été empruntée au suroxyde de manganèse, c'est-à-dire l'*oxygène disponible* du suroxyde.

On a fait successivement dix essais, en opérant chaque fois sur 50 centimètres cubes de la solution ou 545 milligrammes de manganèse.

Les résultats des dosages ont été les suivants :

SOLUTION oxalique.	PERMANGANATE décoloré.	ACIDE OXALIQUE BRULÉ		OXYGÈNE disponible dans le suroxyde.
		par le perman- ganate.	par le suroxyde.	
cc	cc	cc	cc	mgr
20	11,5 ($\times 0,3039 =$)	3,49	16,51	132,06
20	11,7	3,55	16,45	131,6
20	11,4	3,46	16,54	132,3
20	11,2	3,37	16,63	133,0
20	11,6	3,52	16,48	131,8
20	11,7	3,55	16,45	131,6
20	11,4	3,46	16,54	132,3
20	11,5	3,49	16,51	132,06
20	11,4	3,46	16,54	132,3
20	11,5	3,40	16,51	132,06
Moyenne.....				132,114

La moyenne des résultats de ces dix essais est de 132^{mgr},114 d'oxygène. Or, si l'on calcule la quantité disponible contenue dans le composé Mn^6O^{11} , on trouve, pour 545 milligrammes de manganèse, 132^{mgr},12 d'oxygène disponible. Ce nombre ne diffère que de 0^{mgr},006 (ou moins de $1/20000$) de la quantité calculée.

J'étais donc bien en droit d'affirmer que le composé répond exactement au degré d'oxydation exprimé par la formule Mn^6O^{11} . Je puis ajouter que les résultats sont pratiquement très sûrs, puisque, sur dix épreuves, les plus grands écarts observés ont été 0^{mgr},6 et 0^{mgr},8 pour 132^{mgr},12 d'oxygène (1).

(1) M. Gorgeu doit s'être placé dans des conditions fort différentes, puisqu'il a obtenu des composés plus ou moins voisins du sesquioxyde Mn^2O^3 , renfer-

Il ressort aussi des expériences précédentes que, pour obtenir le suroxyde Mn^6O^{11} , il n'est pas nécessaire de mettre le sel de manganèse en présence d'un grand excès d'oxygène libre, car les 10 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes ne donnent que 143 milligrammes d'oxygène et le suroxyde formé en contient 132 milligrammes.

Il m'a paru curieux de chercher quel serait l'effet d'une diminution graduelle de la quantité d'oxygène libre fourni par l'eau oxygénée. L'eau oxygénée ayant été étendue d'un égal volume d'eau pure, j'ai employé des proportions décroissantes de ce liquide avec une quantité constante de manganèse; puis j'ai opéré la précipitation par l'ammoniaque en excès et dosé l'oxygène disponible du précipité dans les mêmes conditions que précédemment. Voici les résultats :

EMPLOYÉ.				OXYGÈNE fourni.	OXYGÈNE retrouvé.
				mgr	mgr
20 ^{cc}	d'eau	oxygénée	à 5 volumes.....	143,0	131,8
18	—	—		128,7	131,6
16	—	—		114,3	130,0
15	—	—		107,2	102,6
10	—	—		71,5	98,4

On voit que, dans les quatre dernières expériences, le précipité contenait plus d'oxygène disponible que n'en avait fourni le réactif; le surplus devait donc avoir été emprunté à l'atmosphère ou plutôt à l'air dissous dans le liquide.

D'autre part, l'emploi d'un excès, même très notable, d'eau oxygénée, ne modifie pas la composition du suroxyde de manganèse.

Opérant deux fois sur le même volume (10^{cc}) de chlorure de manganèse, qui renfermait 237^{mgr},6 de métal, la première fois avec 10 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes, la deuxième fois avec 30 centimètres cubes du même réactif, puis faisant le dosage oxydimétrique du composé obtenu, j'ai dû employer, dans l'un et l'autre cas, exactement le même volume, 7^{cc},2 de la solution oxalique normale, correspondant d'une manière tout à fait rigoureuse à l'oxygène calculé d'après la formule Mn^6O^{11} .

mant 9.92 à 10.60 0/0 d'oxygène disponible (*Bull. Soc. chim.*, t. 3, p. 782); tandis que tous les nombres trouvés, en suivant la méthode ci-dessus, se trouvent compris entre 15.76 et 15.89 0/0.

Ce même composé peut d'ailleurs s'obtenir dans des conditions différentes, soit en remplaçant l'ammoniaque par un autre alcali, soit en substituant à l'eau oxygénée un autre réactif oxydant, comme nous allons le voir.

1° Dans une dissolution contenant 237^{mg},4 de manganèse, on a ajouté 10 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes, puis de la *potasse* en excès; on a d'abord observé une coloration rosée, mais bientôt le manganèse a été entièrement précipité; après ébullition et lavage, on a fait le dosage oxydimétrique et employé à cet effet, comme dans les expériences précédentes, 7^{cc},2 d'acide oxalique normal. Le précipité formé par l'action de l'eau oxygénée et de l'alcali fixe a donc pour composition Mn^6O^{11} .

2° L'emploi du *brome* et de l'*ammoniaque* donne également lieu à la formation du suroxyde Mn^6O^{11} , mais à la condition d'observer certaines précautions nécessaires pour obtenir une oxydation complète et, plus tard, un lavage parfait du précipité. A la suite de plusieurs essais qui avaient donné des résultats discordants, l'expérience a été faite deux fois sur 124^{mg},3 de manganèse et deux autres fois sur 623^{mg},7 de métal; la solution a été neutralisée par l'ammoniaque, additionnée de brome et de nouveau neutralisée par l'ammoniaque; on a ajouté une seconde fois du brome et de l'ammoniaque en léger excès; le précipité, formé à froid, a été lavé pendant plusieurs heures à l'eau bouillante. Appliquant alors le dosage volumétrique par l'acide oxalique et le permanganate de potasse, et calculant le manganèse d'après la formule Mn^6O^{11} , on a trouvé, pour les deux premiers essais, 125^{mg},4 et 124^{mg},1; pour les deux derniers, 627 milligrammes et 620^{mg},4, nombres très voisins de ceux qu'il aurait fallu trouver. On peut donc dire que le précipité répond, encore ici, à la composition Mn^6O^{11} ; mais je ne crois pas devoir recommander cette méthode de précipitation, lorsqu'on a en vue un dosage volumétrique, à cause des soins minutieux à apporter dans la précipitation et dans le lavage. L'emploi de l'eau oxygénée est assurément bien préférable. Il y a lieu de réserver l'emploi du brome pour le dosage pondéral.

II. — INFLUENCE DES SELS ÉTRANGERS.

1° *Sels ammoniacaux*. — Les sels de manganèse se trouvent souvent en présence de sels ammoniacaux introduits ou formés dans la liqueur. Il importe de savoir quelle influence ils peuvent exercer sur la précipitation du métal.

Je vais résumer ici les résultats de nombreuses expériences faites en présence de chlorhydrate, d'azotate et d'acétate d'ammoniaque.

Jusqu'à la dose de 10 grammes et au delà, le *chlorhydrate* d'ammoniaque n'a pas semblé avoir d'effet nuisible sur la précipitation de 0^{gr},108 de manganèse au moyen de 8 centimètres cubes d'eau oxygénée à 5 volumes et d'un excès d'ammoniaque. Le précipité se fait rapidement lorsqu'on chauffe la liqueur ; il est d'un brun noir et de composition normale.

Avec 20 grammes de sel ammoniac, la précipitation est lente, le dépôt est brun et moins oxygéné ; mais on retrouve le composé normal $Mn^{+4}O^{+1}$ en employant 20 centimètres cubes de l'eau oxygénée à 5 volumes.

D'une façon générale, on contrebalance l'effet du sel ammoniac par l'emploi d'une plus grande quantité d'eau oxygénée.

L'azotate d'ammoniaque a un peu moins d'influence que le chlorhydrate.

L'acétate d'ammoniaque en a, au contraire, davantage. Il convient d'employer l'eau oxygénée en excès d'autant plus considérable qu'il y a plus d'acétate et moins de manganèse. Ainsi, 0^{gr},108 de métal fournissent un précipité normal avec 8 centimètres cubes d'eau oxygénée à 5 volumes en présence de 7 grammes d'acétate, et un précipité incomplet, jaunâtre, en présence de 20 grammes d'acétate. Le précipité redevient normal si l'on emploie 25 centimètres cubes d'eau oxygénée. Avec 6 grammes d'acétate, il convient d'employer 20 centimètres cubes d'eau oxygénée pour 0^{gr},0108 de manganèse et 30 centimètres cubes pour 0^{gr},0054 de métal.

Lorsqu'on a opéré la séparation du fer et du manganèse par ébullition avec une grande quantité de chlorhydrate ou d'acétate d'ammoniaque et que l'on se propose de doser pondéralement le manganèse, on doit préférer le brome à l'eau oxygénée ; mais il faut avoir soin de rendre le liquide légèrement ammoniacal et même, comme je l'ai dit plus haut, de faire une seconde addition de brome et d'ammoniaque pour être sûr d'obtenir une précipitation bien complète.

2° Sels de métaux solubles dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. — Lorsque la dissolution renferme, avec le manganèse, du zinc, du cuivre, du nickel ou du cobalt, qui forment des sels solubles dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, la précipitation du manganèse par l'eau oxygénée et l'ammoniaque n'est nulle-

ment entravée; mais il peut y avoir entrainement sensible des autres métaux s'ils sont avec lui en proportion importante.

Au point de vue de l'analyse pondérale, il est facile de remédier à cet entrainement et d'obtenir le suroxyde de manganèse pur, en renouvelant deux ou trois fois la précipitation. La dissolution du précipité s'opère aisément par l'acide chlorhydrique concentré; elle est bien plus facile encore et peut se faire sur le filtre même, sans danger de le percer et sans dégagement désagréable de chlore, au moyen de l'acide azotique très étendu, si l'on y ajoute une certaine quantité d'eau oxygénée. Le suroxyde de manganèse, insoluble dans l'acide azotique, se dissout au contraire avec la plus grande facilité dans le même acide en présence de l'eau oxygénée, dont une partie se décompose en même temps que lui avec dégagement d'oxygène. Le liquide filtré peut être, aussitôt après, précipité de nouveau par l'ammoniaque en excès, porté à l'ébullition et filtré de nouveau.

Au point de vue de l'analyse volumétrique, ces précipitations répétées, si faciles d'ailleurs et si rapides, sont également nécessaires pour obtenir le manganite de manganèse bien défini Mn^6O^{11} ou $5MnO^2.MnO$. La présence d'autres oxydes métalliques paraît donner lieu à la formation d'une quantité plus ou moins notable d'un autre manganite de composition analogue, tel que $5MnO^2.CuO$ ou $5MnO^2.ZnO$, qui a pour effet d'exagérer la proportion de l'oxygène disponible relativement à celle du manganèse; car, dans un tel composé, 5 équivalents d'oxygène disponible correspondent seulement à 5 (et non à 6) équivalents de manganèse.

Ce fait, assez intéressant par lui-même et important au point de vue analytique, est démontré par la série des essais suivants :

Une même quantité (516^{mgr},9) de manganèse a été précipitée en présence de quantités croissantes de cuivre; puis on a fait le dosage volumétrique de l'oxygène par l'acide oxalique et le permanganate de potasse. En calculant le manganèse d'après la formule $5MnO^2.MnO$, on a trouvé :

Avec 290 ^{mgr}	de sulfate de cuivre	531,3 ^{mgr}	de Mn au lieu de 516,8 ^{mgr}
580	—	538,8	—
4500	—	561,0	—

Ce mode de calcul exagère donc la quantité de manganèse d'autant plus qu'il y a plus de cuivre.

Dans une autre série d'essais, on a mêlé à la solution de man-

ganèse des solutions diverses : sels de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt. On a trouvé :

Avec 10 ^{cc} de sulfate de cuivre	118,1 ^{mgr}	de Mn au lieu de	108,9 ^{mgr}
20 de sulfate de cuivre	118,8	—	—
30 de sulfate de zinc	115,6	—	—
20 de sulfate de cuivre	} 117,1	—	—
20 de sulfate de zinc		—	—
30 de chlorure de nickel	115,6	—	—
20 de sulfate de cuivre	} 118,1	—	—
20 de sulfate de zinc		—	—
20 de chlorure de nickel		—	—
20 de chlorure de cobalt	144,2	—	—

On voit que tous ces métaux ont une influence notable et toujours dans le même sens sur le dosage du manganèse, qu'ils tendent à faire trouver trop élevé. Le cobalt est celui dont l'influence est la plus considérable.

La présence de chlorhydrate ou d'azotate d'ammoniaque tend à atténuer cet effet ; on pouvait s'y attendre, parce que ces sels favorisent la dissolution et l'élimination des métaux autres que le manganèse.

En opérant de la même façon que plus haut, mais après addition de 4 grammes de sel ammoniac dans chacun des essais, on a trouvé par la méthode oxydimétrique :

Avec 20 ^{cc} de sulfate de cuivre	237,6 ^{mgr}	de Mn au lieu de	223 ^{mgr}
20 de sulfate de zinc	236,6	—	—
20 de chlorure de nickel	236,6	—	—
250 de cobalt à l'état de chlorure	243,6	—	—

L'écart est relativement moindre que dans la série précédente, où il n'y avait de sel ammoniacal que celui formé aux dépens des sels métalliques.

Les précipitations successives, que nous avons recommandées plus haut, se faisant en présence de chlorhydrate ou d'azotate d'ammoniaque, doivent naturellement permettre, en purifiant le précipité, d'obtenir un dosage de plus en plus exact, par la méthode volumétrique comme par la méthode pondérale. Les expériences suivantes en donnent la preuve.

Opérant sur 516^{mgr},9 de manganèse, on a trouvé :

Avec 5 ^{gr} de sulfate de cuivre, après 3 précipitations	515,8 ^{mgr}
5 de sulfate de zinc, après 3	— 515,5
2 de chlorure de nickel, après 2	— 517,1
2 de chlorure de cobalt, après 5	— 516,6

Le cobalt s'était encore montré le plus difficile à éliminer parmi ces métaux ; après trois précipitations, on avait trouvé 531^{mgr},3. Il est d'ailleurs facile de reconnaître le moment où le cobalt a complètement disparu, parce que la liqueur ammoniacale filtrée cesse d'être teintée en rose par le sel ammonio-cobaltique, dont la coloration est extrêmement sensible.

3° *Sels de fer*. — Il restait à chercher quelle influence pouvait avoir sur le dosage volumétrique du manganèse la présence du fer, qui accompagne presque toujours le manganèse et qui n'en peut être séparé par les mêmes moyens que les métaux précédents.

A cet effet, on a fait une série d'essais sur des dissolutions contenant 108^{mgr},7 de manganèse et des proportions croissantes de fer ; on précipitait par une quantité constante (10^{cc}) d'eau oxygénée et de l'ammoniaque en excès. Après ébullition et filtration, on déterminait l'acide oxalique consommé par le dosage volumétrique. Calculant alors le manganèse, comme si le composé était Mn^6O^{11} , on a trouvé :

Avec 25 ^{mgr} de fer, acide oxalique	cc	d'où Mn =	108,9 ^{mgr}
50	—	3,29	— 108,5
75	—	3,30	— 108,9
100	—	3,30	— 108,9
150	—	3,26	— 107,6
200	—	3,25	— 107,2
250	—	3,20	— 105,6
300	—	3,10	— 102,3
350	—	3,04	— 100,3

Il ressort de ces expériences que la précision du dosage volumétrique du manganèse n'est point altérée par la présence du fer, tant que celui-ci n'est pas en proportion dominante. A mesure que la prépondérance du fer devient plus grande, le dosage volumétrique se fait avec moins d'exactitude.

Il conviendra donc de réserver l'emploi direct de ce procédé pour des substances contenant au moins 35 à 40 0/0 de manganèse et, de préférence, pour celles qui renferment plus de manganèse que de fer ; tel est le cas de tous les minerais de manganèse proprement dits et celui des ferromanganèses riches, dont la teneur peut varier depuis 40 jusqu'à 80 0/0 et davantage.

Lorsqu'on a affaire à des ferromanganèses de titre peu élevé, des spiegels, des fontes manganésées ou même des minerais de fer manganésifères, on peut encore se servir du même procédé,

mais en ayant soiu d'éliminer la majeure partie du fer par une opération préalable.

Dans ce but, on aura recours à la méthode recommandée par Beilstein et Jarvein (1) : dissolution dans l'acide nitrique concentré ($d=1,35$) et additions répétées de petites quantités de chlorate de potasse dans le liquide chauffé vers 100° ; le résidu insoluble contient tout le manganèse à l'état de bioxyde avec une petite quantité de peroxyde de fer. Je me suis assuré que le manganèse y est bien à l'état de bioxyde MnO^2 , comme l'avaient trouvé les auteurs de la méthode.

Après avoir effectué cette séparation imparfaite, on peut, sans se préoccuper de l'oxyde de fer restant, terminer par un dosage volumétrique du bioxyde de manganèse, à la condition d'avoir très bien lavé le résidu et de n'y avoir laissé aucune trace d'acide azotique ou de chlorate de potasse.

On peut aussi redissoudre le peroxyde par un peu d'acide azotique avec de l'eau oxygénée, précipiter par l'ammoniaque en excès et porter à l'ébullition, puis filtrer et procéder au dosage volumétrique sur le suroxyde Mn^6O^{11} .

Les deux procédés sont également exacts.

Je ferai enfin observer que, dans tous les cas où le manganèse est en proportion comparable ou supérieure à celle du fer, on peut effectuer, par deux opérations successives très simples, le dosage des deux métaux. Ayant, en effet, précipité ensemble par l'eau oxygénée et l'ammoniaque les deux oxydes Mn^6O^{11} et Fe^2O^3 , on dosera le manganèse au moyen d'une quantité mesurée d'acide oxalique avec l'acide sulfurique étendu, en versant ensuite du permanganate titré jusqu'à coloration rose. A ce moment, tout l'acide oxalique ayant été détruit, on opérera la réduction du sel ferrique (et des traces de permanganate ajouté en excès) par le zinc et l'acide sulfurique, et on fera le dosage volumétrique du fer par le permanganate.

J'ai vérifié que cette méthode, très facile à pratiquer et très rapide, fournit un dosage exact des deux métaux, soit que l'on opère sur les ferromanganèses riches, ou sur les minerais de manganèse.

N° 119. — Sur les hydrates de carbone du topinambour ;
par **M. Ch. TANRET.**

A côté de l'inuline, de la pseudo-inuline et de l'inulénine, les

(1) *D. ch. G.*, t. 12, p. 1528; *Bull. Soc. chim.*, 1879, t. 2, p. 604.

tubercules du topinambour (*helianthus tuberosus*) renferment encore deux nouveaux hydrates de carbone que j'ai retrouvés dans l'aunée et le dahlia, plantes appartenant également à la famille des synanthérées. En raison de leur origine, j'appellerai donc ces corps héliaanthénine et synanthrine.

Préparation. — Le suc de topinambour est dépuré à chaud par l'extrait de Saturne et, après élimination du plomb, par l'acide sulfurique étendu, additionné d'une grande quantité d'eau de baryte chaude et concentrée. Il se forme un premier précipité riche en principes inuliniques ; d'autres sont ensuite produits par des affusions successives d'alcool de plus en plus fort. Une partie de chacun d'eux étant décomposée par l'acide carbonique et soumise à l'examen polarimétrique, on observe que le pouvoir rotatoire est lévogyre et élevé dans les premiers, qu'il va en s'abaissant dans les suivants jusqu'à devenir nul, puis qu'il change de sens. En renouvelant sur tous les produits de semblables précipitations fractionnées par la baryte et l'alcool, on finit par arriver d'une part à $\alpha_D = +66^\circ$, et de l'autre à $\alpha_D = -17^\circ$ ou plus, sans qu'on puisse s'arrêter à aucun terme intermédiaire. Ce qui tourne à droite est du saccharose ; ce qui tourne à gauche est un mélange des autres hydrates de carbone. On réunit les précipités lévogyres, on les traite par l'acide carbonique, puis la liqueur est bouillie, filtrée et évaporée à siccité. On épuise le résidu par 10 fois son poids d'alcool à 84° bouillant, qui dissout avec très peu d'inulénine toute l'héliaanthénine ; elles se déposent ensemble par refroidissement. Pour les séparer, on met à profit la grande différence de leurs solubilités dans l'alcool à 60° froid, celle de l'inulénine étant 100 fois moindre que celle de l'héliaanthénine. On agite donc quelques instants le mélange préalablement desséché avec 10 parties d'alcool à 60° , puis, après filtration, on additionne la liqueur de son volume d'alcool à 95° . L'héliaanthénine se dépose pure. On la dessèche sur l'acide sulfurique.

Le produit resté en dissolution dans l'alcool à 84° est la synanthrine qui, étant incristallisable, s'obtient par évaporation de la liqueur à siccité. Son pouvoir rotatoire est voisin de $\alpha_D = -17^\circ$ quand le fractionnement des produits lévogyres a été porté à son plus haut point. Dans le cas contraire, la rotation à gauche est plus faible parce que le produit retient encore du saccharose ; on le traite alors par de nouvelles précipitations fractionnées avec la baryte et l'alcool jusqu'à ce que son pouvoir lévogyre n'augmente plus.

La synanthrine ainsi obtenue contient souvent encore un peu

d'hélianthénine dont le dépôt n'a pas été complet. On sépare celle-ci en traitant à froid la synanthrine par 10 fois son poids d'alcool à 84°. L'hélianthénine reste indissoute.

Hélianthénine. — L'hélianthénine cristallise en fines aiguilles microscopiques réunies en boules. Elle est soluble dans son poids d'eau froide. Sa solubilité dans l'alcool faible est très grande, mais décroît rapidement pour une élévation de titre alcoolique de quelques degrés seulement. C'est ainsi que l'hélianthénine se dissout à la température de 22° dans 7,5 parties d'alcool à 60°, 28 parties à 70°, 70 parties à 74°, 144 parties à 80° et 300 parties à 84°. Elle se dissout à l'ébullition dans son poids d'alcool à 60° et dans 4,4 parties d'alcool à 80°.

L'hélianthénine fond à 176°. Elle est lévogyre et a pour pouvoir rotatoire en solution aqueuse $\alpha_D = -23,5$ ($p = 5^{\text{gr}}$; $v = 53^{\text{cc}}$, 5; $a = -4^{\circ}$, 4). Sous l'action des acides étendus, la rotation s'élève, et l'on a $\alpha_D = -70,2$, ce qui correspond à $\alpha_D = -63,8$ rapporté au mélange de lévulose et de glucose formés ($p = 1^{\text{gr}}$, 88; $v = 22^{\text{cc}}$ dont 2^{cc} acide acétique; $a = 12^{\circ}$; $t = 22$). On a chauffé trente-cinq minutes à 100°. Après une nouvelle demi-heure, la rotation n'avait pas sensiblement varié.

L'hélianthénine est fermentescible, mais assez difficilement dans les conditions ordinaires.

L'analyse de l'hélianthénine desséchée à 120° a donné les résultats suivants :

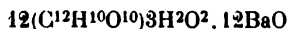
	I.	II.
C.....	42.99	42.93
H.....	6.36	6.36
I. Matière.....		0,341 ^{gr}
CO ²		0,538
H ² O ²		0,196
II. Matière.....		0,334
CO ²		0,526
H ² O ²		0,1915

L'essai cryoscopique indique comme poids moléculaire $PM = 1924$ ($P = 10^{\text{gr}}$, 40; $C = 0^{\circ}$, 10).

On peut donc assigner à l'hélianthénine la formule $C^{144}H^{128}O^{128}$ ou $12(C^{12}H^{10}O^{10})3H^2O^2 = 1998$. Elle exige $C = 43,24$ et $H = 6,30$. La formule voisine $C^{144}H^{128}O^{128}$ exigerait $C = 42,85$ et $H = 6,34$.

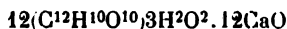
L'hélianthénine ne réduit pas la liqueur de Fehling. Elle ne précipite en solution aqueuse ni par la baryte, ni par le sous-acétate

de plomb. L'alcool faible précipite de sa solution additionnée de baryte en excès le composé



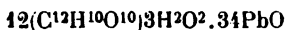
(Matière 1^{re}; obtenu $BaSO_4$ 0^{gr}, 49; d'où BaO 32.18 0/0;
calculé 31,48).

Le sel calcaire, obtenu en précipitant par l'alcool la solution d'hélianthénine saturée de chaux, a pour formule



(Matière 0^{re}, 878; obtenu $CaSO_4$ 0^{gr}, 325; d'où CaO 15.14 0/0;
calculé 11.28).

En versant de l'ammoniaque dans la solution d'hélianthénine additionnée d'acétate de plomb, on a précipité le composé



Matière 1^{re}; obtenu $PbSO_4$ 0^{gr}, 881; d'où PbO 64.83 0/0;
calculé 65,48).

Synanthrine. — La synanthrine est un corps blanc, amorphe et à peu près insipide; l'évaporation de sa solution alcoolique le donne sous forme spongieuse. La synanthrine se dissout à froid en toutes proportions dans l'eau et l'alcool faible. Elle est moins soluble dans l'alcool concentré; l'alcool à 84° n'en dissout plus à 22° que le dixième de son poids.

La synanthrine fond à 170°. Elle est lévogyre; son pouvoir rotatoire est voisin de $\alpha_D = -17^\circ$. Les acides étendus l'élèvent à $\alpha_D = -70,6$, soit $\alpha_D = -64,5$ à $t = 22^\circ$ pour le mélange de lévulose et de glucose qui s'est formé; ces sucres ont pu en être retirés cristallisés ($p = 1^{re}, 94$; $v = 22^{re}, 5$ dont 2^{cc} acide acétique; $a = 12^\circ 5$; $l = 0^m, 2$; $t = 22^\circ$; temps de chauffe, 35 minutes à 100°).

La synanthrine est difficilement fermentescible en solution dans l'eau distillée; mais avec une addition d'un mélange salin analogue à celui que M. Gastine emploie pour le miel, la fermentation est active et complète.

Composition. — La synanthrine a une composition qui répond à la formule $C^{26}H^{82}O^{82}$ ou $8(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2$. On a obtenu pour le corps desséché à 120° :

	I.	II.	Calculé.
C.	43.74	43.75	43.83
H.	6.39	6.33	6.24

I. Matière.....	0 ^{gr} ,353
(laissant 0,0019 cendres, soit 0 ^{gr} ,3514).	
CO ²	0,563
H ² O ²	0,2015
II. Matière.....	0,367
(laissant 0,002 cendres, soit 0 ^{gr} ,365)	
CO ²	0,5855
H ² O ²	0,213

Poids moléculaire observé par la méthode de Raoult : 1319

$$C^{96}H^{82}O^{82} = 1314$$

$$(P = 10^{gr}, 35; C = 0^{\circ}, 145)$$

Réactions. — La synanthrine ne réduit pas la liqueur de Fehling. Elle ne précipite ni par l'eau de baryte, ni par le sous-acétate de plomb.

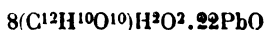
On a obtenu son sel calcaire en agitant sa solution avec de la chaux éteinte, filtrant, puis précipitant par l'alcool. Il répond à la formule



(Matière 0^{gr},745; obtenu CaSO⁴ 0^{gr},277; d'où CaO 15,3 0/0; calculé 14,57).

Sa solution barytique précipitée par l'alcool ne m'a donné que des composés paraissant constitués par des mélanges. Si la précipitation se fait en présence d'un trop grand excès de baryte, une partie de celle-ci est précipitée par l'alcool et vient augmenter la teneur en baryte du synanthrate. Ainsi, au lieu de 31,4 0/0 BaO que demande la formule $8(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.8BaO$, j'ai obtenu 37 0/0. Si ce précipité est redissous dans l'eau, l'alcool le dissocie et précipite un autre sel dont la composition est voisine de $8(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.4BaO$, qui exige 18,7. Trouvé 21,6. Elle ne s'accorderait qu'avec la formule peu admissible $8(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.5BaO$.

Le sel de plomb formé par AzH³ dans la solution de synanthrine additionnée d'acétate de plomb répond à



(Matière 1^{gr}; obtenu PbSO⁴ 0^{gr},883; d'où PbO 64,9 0/0; calculé 65,14).

La synanthrine jouit de la singulière propriété, quand elle est mêlée au saccharose, d'empêcher celui-ci de précipiter par la baryte concentrée et bouillante. Pour obtenir le précipité de saccharate de baryte si caractéristique du saccharose, il faut que la solu-

tion contienne plus de 1,5 de celui-ci pour 1 partie de synanthrine. Alors seulement du saccharate de baryte se précipite, et le pouvoir rotatoire de l'eau-mère retombe à vingt et quelques degrés à droite. Pour pouvoir obtenir une nouvelle formation de saccharate, il faut soumettre l'eau-mère à une série de précipitations fractionnées par la baryte et l'alcool, en rejetant les premiers précipités de manière à enrichir les derniers en saccharose, et quand ils dépassent $\alpha_D = +40^\circ$, les traiter par la baryte bouillante pour obtenir le saccharate. C'est à un mélange de saccharose et de synanthrine qu'il faut rapporter le sucre inactif que MM. Ville et Joulie, ainsi que Dubrunfaut, ont retiré des tubercules de topinambour et qui a été appelé successivement lévuline (1) et synanthrose (2), puis est redevenu lévuline quand on a vu que ce corps était par sa composition plus voisin de la dextrine que du sucre de canne. En effet, si on traite, ainsi que je l'ai dit plus haut, le produit préparé selon les indications de ces auteurs (que pour mon compte je n'ai jamais pu obtenir tout à fait inactif, mais tournant toujours de quelques degrés, soit à droite, soit à gauche), on arrive à le doubler entièrement en sucre de canne et synanthrine.

Conclusions. — Les tubercules de topinambour examinés avant leur complet développement renferment par litre de suc environ 160 grammes des hydrates de carbone suivants : saccharose (3), inuline, pseudo-inuline, inulénine, hélianthénine et synanthrine. Un peu plus tard, à la maturité, apparaît une petite quantité de lévulose et de glucose. Ces principes, abstraction faite des sucres, sont voisins par leurs réactions comme par leur composition ; celle-ci pouvant être représentée par le noyau $C^{12}H^{10}O^{10}$ plus ou moins condensé et combiné, à moins d'une molécule d'eau. De plus, ils donnent tous en s'hydratant un mélange de lévulose et de glucose. Cette hydratation, qui est rapide quand on les chauffe avec les acides étendus, se produit également sous l'influence de l'eau seule, mais avec des vitesses différentes pour chacun d'eux. C'est ce que j'ai observé en chauffant à 100° cinq tubes scellés

(1) La lévuline de Lefranc qui tourne à gauche de -26° et est soluble dans l'alcool faible, n'est qu'un mélange d'inulénine et d'hélianthénine.

(2) La synanthrose n'existe pas davantage dans le seigle où je l'ai recherchée en vain depuis l'apparition du grain jusqu'à sa maturité. Le précipité qu'on obtient en ajoutant de l'alcool à l'extrait défectueux de seigle est très complexe. Il est toujours lévogyre et contient, entre autres matières saccharifiables, de la lévosine ($\alpha_D = -38^\circ$) précipitable par la baryte,

(3) Le saccharose a été reconnu dans le topinambour par Dubrunfaut. L'inuloïde de Popp, qu'il dit soluble dans 50,3 parties d'eau à $10-20^\circ$, n'est qu'un mélange de pseudo-inuline et d'inulénine.

contenant 1 gramme de ces corps et 20 centimètres cubes d'eau distillée. Après vingt heures, il s'était saccharifié: 0^{gr},135 de pseudo-inuline; 0^{gr},415 d'inuline; 0^{gr},66 de synanthrine et 0^{gr},80 d'inulénine et d'hélianthénine. Les pouvoirs rotatoires s'étaient élevés à $\alpha_D = -33^\circ$, $-41^\circ,5$, -50° , $-61^\circ,4$ et -57° à $t = 22^\circ$.

Pour chacun de ces corps pris pur et isolé, la fermentation avec la levure est nulle ou difficile. Mais si les conditions de milieu et de température sont favorables, tous fermentent, y compris l'inuline, ainsi que le montre l'expérience suivante répétée deux fois.

200 centimètres cubes de suc dilué de topinambours, d'une densité de 1,037, ont étéensemencés avec une trace de levure et mis à fermenter dans un ballon de 500 centimètres cubes raccordé avec un flacon de même contenance à deux tubulures et communiquant avec la cloche à gaz, de manière que la fermentation se fit en présence d'air, mais non à l'air libre. Au bout de quatre jours à la température de 22° , tout dégagement gazeux avait cessé.

Les topinambours employés avaient été récoltés peu avancés; leur poids moyen n'était que d'une quinzaine de grammes. Conservés à la cave, ils s'étaient assez desséchés pour que la densité de leur suc, qui était de 1,094 lors de la récolte, se fût élevée à 1,141 lors de l'expérience (1). Ce suc ainsi concentré renfermait par litre 252 grammes d'hydrates de carbone ainsi répartis :

Inuline.....	52,5 ^{gr}
Pseudo-inuline.....	0,6
Inulénine.....	21,0
Helianthénine.....	14,4
Synanthrine.....	122,0
Saccharose.....	30,0
Lévulose et glucose (2).....	9,0
	252,5

Les 200 centimètres cubes de suc dilué contenaient 13^{gr},10 de matières saccharifiables, dont 2^{gr},73 d'inuline. Or, la liqueur fermentée ne contenait plus que 0^{gr},20 de sucres réducteurs, tandis qu'il s'était déposé 0^{gr},75 d'inuline. 1^{gr},98 de celle-ci, réputée infementescible, avait donc fermenté. D'où je conclus que pour obtenir des fermentations avantageuses de topinambours, il faut

(1) 20 juin.

(2) Ces tubercules récoltés le 30 octobre ne contenaient encore que 0^{gr},50 de sucres réducteurs par litre de suc, le 15 décembre.

récolter et employer les tubercules alors qu'ils ne contiennent que peu d'inuline ou de pseudo-inuline.

On a vu que ces principes hydrocarbonés diffèrent entre eux par leur état physique, leur pouvoir rotatoire et leurs solubilités. Or, ces dernières sont si tranchées qu'il est possible, en se servant d'alcool à titre convenable et employé froid ou bouillant, de les séparer les uns des autres, sauf toutefois la synanthrine du saccharose.

Ainsi, étant donné du suc de topinambour, on commence par le déféquer à chaud par l'extrait de saturne, etc., puis on l'additionne d'un grand excès d'eau de baryte concentrée, et on précipite par de l'alcool à 90° et en une seule fois tous les hydrates de carbone. On décompose le précipité par CO_2 , on fait bouillir, on filtre, puis on évapore à siccité. Le résidu, traité par l'alcool à 84° bouillant, lui abandonne l'hélianthénine qui se dépose en partie après un repos suffisant, la liqueur n'en retenant que 1/300. Le résidu insoluble est alors traité par l'alcool à 70° bouillant qui enlève l'inulénine (1). Ce qui reste ne contient plus que la pseudo-inuline et l'inuline, qu'on sépare en les traitant par 10 parties d'alcool à 60° bouillant : la pseudo-inuline (2) y passe et l'inuline (3) reste indissoute.

On a là, comme on le voit, une méthode d'analyse qui va permettre d'aborder maintes questions de physiologie végétale, en particulier celle qui a trait à la formation et aux transformations de l'inuline que, pour compléter cette étude, je me propose de suivre dans les tubercules de topinambours depuis leur apparition jusqu'à leur germination.

N° 120. — Sur un oxyiodure de calcium; par M. TASSILLY.

En faisant agir la chaux sur l'iodure de calcium en solution aqueuse j'ai réussi à préparer un oxyiodure de calcium cristallisé.

La solution d'iodure de calcium (20 gr. pour 40 gr. d'eau) étant portée à l'ébullition, on ajoute peu à peu 1 gramme de chaux vive, puis on chauffe quelques instants et on laisse refroidir dans le vide.

On obtient ainsi de longues aiguilles, qu'il est malheureusement

(1) L'inulénine est soluble dans 9 parties d'alcool à 70° bouillant et insoluble dans cet alcool froid.

(2) La pseudo-inuline est soluble dans 6 parties d'alcool à 60° bouillant et insoluble dans cet alcool froid. La pseudo-inuline qui est soluble dans 350 à 400 parties d'eau à 10-15° se dissout dans 90 parties d'eau à 22°. Quant à l'inuline, elle ne se dissout pas dans 10,000 parties d'eau à 22°.

(3) L'inuline insoluble à froid dans l'alcool à 60°, exige plus de 2,000 parties de cet alcool bouillant pour s'y dissoudre.

impossible de séparer de la chaux qui les souille. D'autre part, si l'on filtre avant le refroidissement, les rendements sont extrêmement faibles.

J'ai obtenu un meilleur résultat en chauffant le mélange en tube scellé à 150° pendant six heures.

La chaux s'agglomère et forme un culot au fond du tube. A la partie supérieure de ce culot on peut facilement isoler une masse cristalline formée d'aiguilles, dont quelques-unes atteignent 1 et même 2 centimètres de longueur. Le corps ainsi obtenu répond à la formule $\text{CaI}^2\text{3CaO16H}^2\text{O}$ correspondant à l'oxychlorure $\text{CaCl}^2\text{3CaO16H}^2\text{O}$ étudié par M. André.

Mes analyses m'ont donné, en moyenne, les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Calcium	21.54	21.30
Iode.....	33.07	33.86
Eau.....	38.64	38.40

L'iode a été dosé à l'état d'iodure d'argent et le calcium à l'état de sulfate.

J'ai dosé l'eau dans un tube à combustion en ayant soin de placer, pour absorber l'iode, une colonne de cuivre terminée par une petite colonne d'argent.

Tout en continuant l'examen des propriétés de cet oxyiodure, j'ai entrepris l'étude des composés analogues que peuvent fournir les métaux alcalino-terreux, étude que je me propose d'étendre à un certain nombre de métaux.

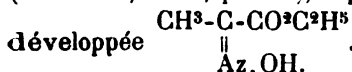
N° 121. — Sur la réaction du bromopropionate d'éthyle et du nitrite de sodium; par M. G. LEPERCQ.

Quand on chauffe doucement au bain-marie un mélange de bromo-propionate d'éthyle, d'alcool absolu et de nitrite de sodium, il se dégage bientôt un mélange d'acide carbonique, d'azote et d'un peu de bioxyde d'azote, outre une vapeur inflammable, très difficile à condenser, même à l'aide du frigorifère de M. Vincent, et qui est sans doute de l'éther nitreux. Le liquide se colore d'abord en jaune, puis devient rouge-sang. Filtrant alors pour se débarrasser de la masse saline, puis versant le produit dans l'eau, après avoir chassé une partie de l'alcool au bain-marie, sous pression réduite, on voit se précipiter un liquide rougeâtre, tandis que l'eau surnageante se colore en jaune. Par évaporation spontanée ou par concentration à très douce chaleur, on voit bientôt se séparer des aiguilles légères, parfois très longues, qui par recristallisation dans l'alcool faible, s'obtiennent facilement tout à fait incolores et

présentent alors un bel éclat satiné. Soumises à l'analyse, elles répondent à la formule $C^5H^9AzO^3$.

	I.	II.	Calculé.
C	45.5	46.0	45.8
H	7.0	7.1	6.8
Az	10.9	11.1	10.7

Il est probable que le corps ainsi obtenu n'est autre que le nitroso-propionate d'éthyle préparé par MM. V. Meyer et Züblin par action de l'acide nitreux sur l'éther méthyl-acétylacétique (*Berichte*, 1878, p. 693), répondant par conséquent à la formule



Cette manière de voir est confirmée par la facile transformation en sel d'argent : le corps se dissout très aisément dans la soude même fortement diluée. Si après quelque temps on ajoute de l'acido azotique jusqu'à réaction nettement acide, puis de l'azotate d'argent en excès, on voit se former de suite un précipité blanc, léger, peu altérable à la lumière ; chauffé, il fuse en laissant comme résidu une mousse légère et volumineuse d'argent métallique. Ce sont bien les caractères donnés par MM. Meyer et Züblin pour le nitroso-propionate d'argent. A l'analyse, on a trouvé :

		Calculé pour $\text{CH}^3\text{C}(\text{AzOH})\text{CO}^2\text{Ag}$.
C	17.2	17.1
H	2.1	1.9
Az	6.8	6.66
Ag	51.1	51.4

L'ensemble des propriétés des cristaux obtenus dans l'action du nitrite de sodium sur le bromo-propionate d'éthyle les rapproche aussi fortement du corps décrit par M. Meyer : forme cristalline, éclat satiné, solubilité très facile dans la soude faible. Le point de fusion est à 94° pour l'éther nitroso-propionique et pour le corps que je pense pouvoir être identifié avec lui. Je dois pourtant signaler une différence pour ce qui regarde le point d'ébullition : chauffée doucement, la substance fondue noircit vers 200° et bout à 213° ; il reste dans le ballon un résidu charbonneux, tandis que le produit distillé cristallise peu à peu en magnifiques aiguilles aplaties en tout semblables au corps primitif. MM. Meyer et Züblin indiquent pour le point d'ébullition 233° .

D'ailleurs le produit a bien distillé sans altération sensible, ce qui est un des caractères du nitroso-propionate d'éthyle ; en effet, si on le dissout dans la soude et qu'on épuise à l'éther après avoir

acidulé par l'acide sulfurique, on obtient par évaporation spontanée du dissolvant un acide solide, granuleux, dont la teneur en azote répond bien à celle de l'acide nitroso-propionique.

	Trouvé.	Calculé.
Az	13.4	13.59

M. Gutknecht (*Berichte*, XIII, 1116) a signalé l'oxydation facile de l'acide nitroso-propionique par le permanganate de potasse alcalin et la formation d'une faible quantité d'acide éthylnitrolique comme résultat de cette oxydation. Le corps que je pense être l'éther nitroso-propionique, réduit très facilement le permanganate, mais je n'ai pu trouver d'acide nitrolique dans le produit de la réaction. Toutefois, en dissolvant l'éther dans la soude, ajoutant une solution étendue de nitrite de sodium, puis de l'acide sulfurique faible, on obtient une liqueur qui cède à l'éther un acide cristallisé qui, par l'addition d'une goutte de soude, donne la coloration rouge caractéristique des acides nitroliques.

En résumé, je pense que, malgré quelques différences de détail, on peut identifier le corps dont il s'agit avec l'éther nitroso-propionique.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 122. — Emploi de l'oxygène dans la fabrication du verre; par M. A.-M. VILLON.

La fabrication du verre n'a guère reçu de perfectionnements depuis quelque vingt ans. L'adoption des fours à gazogène, économisant de 30 à 35 0/0 du combustible, a été le dernier progrès apporté à cette intéressante industrie. Des essais récents, faits en Angleterre, permettent d'espérer mieux.

En effet, en dirigeant un courant d'oxygène pur dans la masse du verre pâteux, on hâte la combinaison des substances en fusion, et par suite la liquéfaction du verre. La promptitude de la fusion permet aux creusets de supporter un plus grand nombre d'opérations, avant d'être mis hors d'usage.

L'économie résultant de ces améliorations est évaluée à 30 0/0. Plusieurs verreries anglaises ont déjà adopté ce nouveau mode de fabrication.

Voici les conditions à observer pour appliquer rationnellement l'oxygène à la fabrication du verre.

Le gaz, renfermé dans des tubes en acier, à la pression de 120 atmosphères, est détendu à l'aide d'un régulateur qui permet de le détendre régulièrement à la pression uniforme de deux atmosphères. Il est conduit dans le creuset contenant le verre par un tube en platine, terminé en spirale, à la partie inférieure, et percé de quatre trous en dessous.

L'oxygène doit être envoyé dans le verre, d'abord lentement, puis plus fortement, et enfin plus rapidement. Du reste, on doit régler le dégagement du gaz, d'après la marche et les progrès de la fusion.

D'après les renseignements que nous possédons, la fabrication de 100 kilogrammes de verre à vitre exige environ 600 litres d'oxygène.

Le verre fondu à l'oxygène est, au dire des ouvriers, plus facile à travailler. Mais, où la différence se fait le plus sentir, c'est dans la coulée des glaces. Le verre coule avec bien plus de rapidité et les soufflures sont beaucoup moins nombreuses.

Nous sommes heureux de signaler le premier, en France, cette singulière propriété de l'oxygène. Nous espérons que nos maîtres verriers tenteront des essais dans le sens indiqué ci-dessus et qu'ils constateront l'économie signalée.

N° 123. — Désulfuration des fontes, fers et aciers ;
par **M. KNERTZER.**

On a proposé un grand nombre de procédés pour éliminer le soufre des produits de la sidérurgie. Les plus importants sont ceux de Krupp et de Bell, basés sur l'oxydation du soufre par le peroxyde de fer; de Holleway, de Henderson, etc., qui emploient la fluorine avec l'oxyde de fer; de Rollet, utilisant la chaux et le charbon; de Warnet et Heaton qui versent la fonte liquide sur des sels alcalins; le procédé de l'usine de Hørde, qui consiste à mélanger de la fonte chargée de soufre avec de la fonte moins sulfureuse, mais plus manganésée. Enfin récemment M. Saniter a pris un brevet pour l'élimination du soufre au moyen d'un mélange de chaux et de chlorure de calcium. Pour la fonte par exemple, on prépare un mélange intime à parties égales, de chaux et de chlorure de calcium, et on le fixe au fond d'un récipient dans lequel on verse la fonte liquide. Il se forme une scorie qui doit contenir le soufre. Pour l'acier Martin, on ajoute après fusion de la charge, 25 kilogrammes de CaCl_2 par tonne, outre un poids de chaux plus fort que d'ordinaire — la scorie est sensée emporter le soufre.

L'examen de cette méthode a donné lieu à une discussion fort

intéressante, entre M. Stead, qui, dans un travail publié par l'Iron and Steel Institute, a repris la question du soufre dans la sidérurgie et a cherché à donner la théorie chimique du procédé nouveau, et M. Hilgenstock de Hörde, qui combat la théorie de Stead et conteste l'efficacité du mélange Saniter, dans le journal « Stahl und Eisen », janvier-mai 1893 ». Notre but est de résumer ici les opinions de ces deux métallurgistes distingués.

Les essais en grand, de M. Stead, au four Martin et sur la fonte, ont donné :

Four Martin.

	CHARGE.	ACIER	SCORE DE LA 1 ^{re} CHARGE.
1 {	S.....	traces	CaO..... 48,98
	Mn.....	0,59	CaCl ² 2,02
			MnO..... 5,01
			S..... 0,65
2 {	S.....	0,081	
	Mn.....	0,680	

Fonte. — Soufre { avant l'opération 0,036
après l'opération 0,012; manganèse > 2 0/0

On reviendra plus loin sur ces résultats.

Persuadé de l'action désulfurante, M. Stead, pour se rendre compte de l'influence relative des parties du mélange Saniter, a fait au laboratoire plusieurs expériences :

1° Du fer sulfuré, chauffé avec un mélange de CaCl² et CaO dans un creuset brasqué, a perdu tout son soufre.

2° Du chlorure de calcium seul, chauffé avec S, n'en absorbe pratiquement pas. Fondu avec du fer sulfuré, il y a après refroidissement, séparation des deux corps, mais en ajoutant de la chaux au mélange, on obtient une masse fondue homogène, il n'y a plus séparation du sulfure. M. Stead pense que ceci est dû à une transformation en FeO et CaS — solubles dans CaCl².

3° Du fer sulfuré à 0,40 0/0 S, chauffé au blanc pendant une heure, avec de la chaux et du charbon de bois, ne contenait plus après que 0,025 0/0 de S.

4° En chauffant de la fonte à 0,40 0/0 de S et 2,04 de carbone, avec de la chaux, dans un creuset garni de chaux, on a eu au bout de deux heures : S = traces; C = 0,35. En vue de cette diminution du carbone, on peut admettre qu'une partie de la chaux a été réduite et puis s'est combinée au soufre ; toutefois la proportion de car-

bonne brûlé est supérieure à celle que nécessiterait cette réaction.

Ayant prouvé que la chaux peut, sans l'aide du chlorure de calcium, désulfurer le fer, d'autres expériences faites en remplaçant CaCl_2 par CaF_2 — BaO — Fe_2O_3 , montrent que la chaux est seule l'élément actif, et que le chlorure, en la dissolvant, ne fait que lui servir de véhicule et augmenter ainsi la surface de contact avec le métal à purifier.

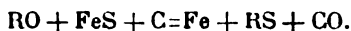
Pour expliquer alors l'action de la chaux, M. Stead s'appuyant sur ce que de la fonte liquide sulfurée, après un contact assez prolongé avec de la chaux ou un laitier basique calcaire, fût-il déjà sulfuré, perd son soufre qu'on retrouve combiné avec la chaux, et aussi sur son expérience de dissolution de $\text{FeS} + \text{CaO}$ dans CaCl_2 , suppose qu'on a la réaction $\text{CaO} + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeO}$. Cette hypothèse lui semble confirmée en outre par le fait suivant : Deux échantillons différents de sulfure de fer, mélangés avec de la chaux, ont été exposés, l'un à une très haute température, l'autre à une moindre chaleur — puis on les a soumis à la réduction par l'hydrogène sec, au rouge vif. Ils ont accusé respectivement des poids d'oxygène de 11,40 et 3,50 0/0.

M. Stead en déduit que c'est l'oxyde de fer formé par l'équation ci-dessus, qui a été réduit. En un mot, l'action réciproque de la chaux et du sulfure de fer, à haute température, suffirait à provoquer la formation du sulfure de calcium et conséquemment la purification du fer.

M. Hilgenstock s'élève contre cette manière de considérer la chaux seule, comme une sorte de panacée contre le soufre des fers. Il démontre la nécessité de la présence d'un troisième corps réducteur, pour amener la transformation du sulfure de fer en sulfure de calcium, et l'insuffisance de l'action isolée de la base terreuse.

Et d'abord, au haut-fourneau, le soufre des fontes provient des sulfures et des sulfates du minerai, et surtout du soufre du coke, car il n'est pas de coke sans soufre. Les sulfates se réduisent en sulfures ; le soufre du coke, brûlé à l'état d'acide sulfureux aux tuyères, arrive en dernier ressort à former avec les métaux présents, leurs oxydes et les oxydes des terres, également des sulfures. Or il n'y a que fort peu de soufre dans les gaz du four ; il se retrouve presque en totalité dans les deux produits : fonte et laitier. Il sera dans le laitier, combiné avec les métaux dont les sulfures ne sont pas décomposés par le fer et qui y sont insolubles. Les sulfures les plus actifs seront ceux dont les métaux sont le plus aisément réduits en même temps que le fer, et qui s'y allient le mieux ;

parmi les métaux lourds, le sulfure de manganèse par exemple, insoluble dans le fer, et dont le métal, réduit en même temps que le fer, décompose facilement le sulfure de fer et surnage à l'état de MnS avec le laitier — le chrome serait actif aussi, mais le sulfure de nickel est soluble dans le fer. Les métaux légers agissent à l'état naissant, au moment où leurs oxydes sont réduits :



La chaux presque seule est à citer, pour son énergie et son prix modéré. Il en résulte que FeS ne peut se transformer en CaS que si 1° le fer récemment réduit et fortement chargé de carbone est mélangé à la chaux du laitier ; 2° si la chaux et le carbone sont en excès.

Donc, toutes choses égales d'ailleurs, s'il y a manqué de CaO libre dans le laitier, une partie du soufre se retrouvera à l'état de sulfure de fer, — de même si on n'a pas assez de carbone, et si le laitier quoique très calcaire renferme de l'oxyde de fer, la fonte sera sulfurée. C'est ce qui explique pourquoi on est bien plus sûr en fabriquant de la fonte grise, d'avoir un produit moins sulfuré que dans la marche en fonte blanche, à égale consommation de combustible.

Si maintenant on cherche à s'expliquer ce que devient ce soufre, dans le convertisseur basique Thomas, avec excès de chaux, il faut se baser sur les deux remarques suivantes :

1° En versant du fer fondu à haute température, sur une sole basique saupoudrée de sulfate de chaux, le métal qui par exemple tenait 0,07 0/0 de S, arrive à en contenir 0,486 0/0. Le sulfate de chaux est réduit à très haute température, il se forme du sulfure de fer absorbé par le fer métallique. Cette action n'est possible que si le sulfate de chaux peut se dissocier et dégager ainsi son soufre. Pour s'assurer si des laitiers calcaires peuvent retarder cette dissociation, du sulfate de chaux a été fondu avec un poids égal de chlorure de calcium et porté au rouge blanc pendant quinze minutes en même temps que du sulfate seul. Le mélange avait retenu la moitié de son acide sulfurique total, le sulfate n'en contenait plus du tout.

Il s'ensuit que dans les opérations métallurgiques donnant naissance à du sulfate de chaux, si ce sulfate n'était pas protégé contre la dissociation par son mélange avec un laitier calcaire, il y aurait élimination du soufre ; si cette dissociation peut se produire, le fer reprend le soufre du sulfate.

(La fonte de nickel donne lieu au même phénomène, avec le sulfate de soude) (1).

Les scories à bases purement métalliques (FeO , MnO) n'offrent pas le même inconvénient; l'acide sulfureux des sulfates se dégage, et par suite, un puddlage, sans addition calcaire peut éliminer beaucoup de soufre. Des expériences directes ont confirmé ce fait.

2° Le professeur Finkener, ayant fondu dans un tube vide d'air, et scellé, du sulfate de chaux et du fer métallique, a trouvé comme produits finaux, de l'oxyde de fer, du sulfure de fer et de la chaux.

Ceci dit, supposons qu'on traite au convertisseur basique une fonte de composition $\text{Si}=0,2$ 0/0; $\text{C}=2,5$ 0/0; $\text{Mn}=1,10$; $\text{P}=2,4$ et $\text{S}=0,12$ et qu'on ajoute sept fois autant de chaux qu'il y a de phosphore. Après décarburation, on a 0,14 S, après déphosphoration 0,07, et après addition de manganèse 0,05.

Dans la première période, l'élimination du soufre est nulle, car quoique le carbone soit brûlé, l'atmosphère oxydante ne permet pas la réaction finale $\text{CaO} + \text{FeS} + \text{C} = \text{CaS} + \text{Fe} + \text{CO}$. Il se forme du sulfate de chaux décomposé par le fer métallique, puis il y a dissolution dans le métal du sulfure de fer résultant. Le laitier calcaire empêche la dissociation du sulfate de chaux.

Dans la seconde période, la chaux libre diminue; il se produit de l'oxyde de fer, et les conditions d'une oxydation du sulfure de fer avec production partielle d'acide sulfureux se réalisent. Accessoirement, si le bain est très chaud, le phosphore déplace le manganèse du laitier, et ce métal se combine avec le soufre. Enfin, dans la troisième phase, la recarburation par le ferromanganèse, il se produit encore une certaine quantité de MnS . Au total, il ne faut pas compter sur la disparition de plus de 50 0/0 du soufre contenu. La fonte ne doit pas contenir plus de 0,10 0/0 de soufre pour donner de bon acier.

Au four Martin, il y a des réactions analogues.

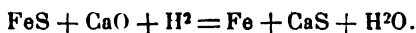
Revenons maintenant au procédé Saniter. Trois essais directs faits par M. Hilgenstock n'ont pas donné de résultats favorables. Dans le dernier, le plus important, on a fait couler sur le mélange recommandé 9,300 kilogrammes de fonte avec $\text{P}=2,02$; $\text{Mn}=0,55$; $\text{C}=1,18$; $\text{S}=0,52$, et on eut après $\text{S}=0,32$; $\text{C}=1,05$; $\text{Mn}=0,25$. Il n'y a donc eu pratiquement aucune désulfuration par la chaux. Les applications citées par M. Stead n'ont pas grande valeur, car on ne sait pas combien il restait de soufre dans l'acier Martin avant l'addition du manganèse, ni combien on a ajouté de man-

(1) Note de M. H. K.

ganèse. Quant à la fonte, elle tenait plus de 2 0/0 de manganèse.

Il reste à discuter l'hypothèse $\text{CaO} + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeO}$. Tout d'abord le mélange du docteur Finkener, montrant la coexistence de CaO et FeS , est incompatible avec cette manière de voir. Quant à la dissolution de FeS dans un mélange de $\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$, elle n'entraîne pas nécessairement l'existence de FeO et CaS . La scorification de deux corps rendue possible par l'addition d'un troisième ne prouve rien.

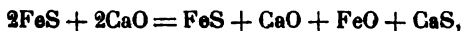
L'expérience principale de M. Stead (réduction par H d'un mélange fondu de $\text{CaO} + \text{FeS}$) n'est pas non plus probante, car déjà au rouge naissant, l'hydrogène agissant sur un mélange de sulfure de fer et de chaux, donne du sulfure de calcium



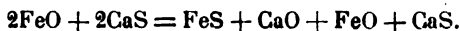
En outre, un essai direct montre que si, sur un mélange fondu de 50 0/0 de sulfure de fer avec 50 0/0 de chaux, on verse du métal liquide, sa teneur en soufre augmente. Un acier avec $\text{S} = 0,077$ et $\text{C} = 0,84$, versé sur 5 0/0 de son poids du mélange précité, a donné $\text{S} = 0,270$, $\text{C} = 0,71$. Si on n'avait eu que du sulfure de calcium, l'acier ne l'aurait pas dissous.

Bien plus, considérons ce qui se passe au haut-fourneau lorsque la réduction est insuffisante. On est dans le cas de la réaction Saniter, c'est-à-dire on a en présence du sulfure de fer et un laitier basique calcaire ; on devrait donc avoir du sulfure de calcium et de l'oxyde de fer. Mais ces deux corps ne sont pas stables vis-à-vis l'un de l'autre. M. Hilgenstok l'a vérifié en fondant ensemble, dans un courant d'azote $\text{FeO} + \text{CaS} + \text{CaO}$, puis en versant par-dessus, un poids onze fois plus grand de métal liquide contenant $\text{Mn} = 0,66$ et $\text{S} = 0,074$. Après quelques secondes seulement de contact on avait $\text{S} = 0,226$ et $\text{Mn} = 0,56$. Il y a donc eu incorporation énergique de soufre, et par suite formation de sulfure de fer par l'action de FeO sur CaS .

Des recherches analytiques, quoique très nombreuses, n'ont pas permis de déterminer exactement les relations des poids des divers composés formés dans ces expériences. Ce qui a été trouvé semble correspondre pour des températures et des quantités déterminées à



et inversement



On pourrait sans doute expliquer ces résultats contradictoires à

l'aide de la thermochimie. Nous citerons encore l'expérience faite par M. Hilgenstock pour savoir si Fe^3O^4 décompose le sulfure de calcium, ce qui permet de se rendre compte de l'influence du sur-soufflage sur l'élimination du soufre dans le Bessemer. Dans 1,400 kilogrammes de fonte liquide, on mit 150 kilogrammes de Fe^3O^4 propre, et 20 kilogrammes de CaCl^2 , il se forma immédiatement à la surface du bain une scorie très limpide d'oxyde de fer, puis au-dessus on versa 1,600 kilogrammes de laitier basique calcaire chaud du haut-fourneau avec 2,57 0/0 S. Le laitier changea d'aspect; la fonte, qui avant tenait $\text{Mn} = 0,65$, $\text{S} = 0,154$, eût après $\text{Mn} = 0,28$, $\text{S} = 0,325$.

Le manganèse diminue en même temps que le soufre augmente dans la fonte. Dans le laitier le S diminue et le protoxyde de fer augmente; il s'est donc encore formé du sulfure de fer aux dépens du sulfure de calcium.

En résumé, la conclusion pratique à tirer de cette discussion, c'est que la réaction $\text{CaO} + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeO}$ ne représente pas intégralement le phénomène de l'action réciproque de la chaux et du sulfure de fer.

Par suite, la chaux seule ne peut opérer une élimination suffisante du soufre, et le procédé Saniter paraît d'une efficacité tout au moins douteuse.

N° 124. — Épuration des alcools par le bioxyde de sodium ;
par M. A.-M. VILLON.

L'épuration des alcools de première distillation, ou *flegmes*, a pour but d'extraire la majeure partie des impuretés qu'ils contiennent, ou encore de les transformer en produits inodores et facilement séparables à la rectification.

Cette épuration se fait par deux groupes de procédés différents :

1° Les *procédés physiques* : filtration sur le charbon de bois, agitation avec les hydrocarbures lourds ou avec les dissolutions salines, électrolyse.

2° Les *procédés chimiques* : basés sur l'emploi successif des substances oxydantes et alcalines, afin de détruire les alcools supérieurs et les aldéhydes. C'est ainsi qu'on emploie l'oxygène, l'ozone, la soude caustique.

Un nouveau produit chimique, récemment lancé dans le commerce, le *bioxyde de sodium*, remplit parfaitement, à lui seul, le but des oxydants et de la soude.

Suivant la nature des alcools à épurer, il suffit d'en ajouter 100 à 500 grammes par hectolitre, vingt-quatre heures avant la recti-

fication, pour obtenir un rendement supérieur en alcool bon goût et une séparation plus tranchée des produits de queue. La rectification marche d'une manière régulière.

N° 125. — Amélioration des eaux-de-vie et liqueurs ;
par M. A.-M. VILLON.

L'amélioration des eaux-de-vie et des liqueurs est une question qui préoccupe à juste titre tous les distillateurs. La bonification naturelle demande du temps et a pour conséquence des pertes assez fortes en alcool.

Nous avons signalé, à plusieurs reprises, le vieillissement des alcools par l'ozone. Ce procédé donne d'excellents résultats, mais il exige un matériel qui ne peut se trouver que dans les grandes distilleries.

Nous avons simplifié notre manière d'opérer de telle façon que, sans le secours d'une force motrice d'électricité ou de mécanique quelconque, n'importe quel distillateur puisse améliorer ses eaux-de-vie et ses alcools.

Notre procédé consiste tout simplement à laisser en contact avec l'eau-de-vie ou la liqueur à bonifier de l'oxygène sous pression et une température variant avec le résultat à obtenir.

L'appareil est très simple : il se compose d'un récipient en cuivre suffisamment résistant dans lequel on place le liquide à traiter. Au moyen d'une bouteille d'oxygène et d'un régulateur, on envoie du gaz jusqu'à ce que le manomètre accuse 2 kilogrammes de pression.

On chauffe ensuite progressivement jusqu'à ce que le manomètre accuse 5 à 6 kilogrammes de pression. On laisse ainsi jusqu'au lendemain et on recommence cette manipulation très simple, qui ne demande pas un quart d'heure, deux ou trois fois, selon la qualité de l'alcool traité et le résultat à obtenir.

On peut traiter plusieurs hectolitres à la fois et les frais d'installation ne dépassent pas quelques centaines de francs.

Par ce procédé, les liqueurs, les vins préparés, les vins-liqueurs prennent un goût fin et ne se troublent plus.

Des essais faits en grand par plusieurs grandes maisons ont confirmé nos essais.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUILLET 1893.

Présidence de M. A. COMBES, président.

Est nommé membre non résidant :

M. CHAVANNE, pharmacien, route de Carouge, à Genève.

M. BÉCHAMP dépose un pli cacheté.

M. DESGREZ, poursuivant des recherches commencées l'année dernière en collaboration avec M. Béhal, montre la possibilité de fixer directement les éléments de l'eau sur les carbures acétyléniques, vrais ou substitués, pour obtenir les acétones correspondantes. En chauffant, en tubes scellés, à 300° pendant trois jours le méthylbutylacétylène (heptène 2) et le phénylacétylène (éthynylbenzène) avec un demi-volume d'eau, il a obtenu la méthylamylcétone (heptanone 2) et l'acétophénone (éthanoïlbenzène). Ces acétones ont été caractérisées par l'analyse et leurs constantes physiques.

M. Desgrez continue ce travail pour généraliser la réaction et montrer qu'elle donne, avec les carbures substitués, les deux acétones indiquées par la théorie.

M. FRIEDEL présente deux notes : l'une, de M. Causse, sur le sous-gallate de bismuth ; l'autre, de M. Massol, sur l'étude thermique des fonctions acides de l'acide camphorique.

M. Friedel, en faisant réagir à chaud l'oxychlorure de phosphore sur la méthylacétanilide, versant le produit dans l'eau, saturant par le carbonate de sodium et précipitant par le chlorure de sodium, a obtenu une matière colorante cristallisée en prismes microscopiques et renfermant $C^{20}H^{20}Az^2Cl^2$.

Cette matière est formée aux dépens de deux molécules de méthylacétanilide, avec intervention d'une molécule de chlorure

d'acétyle formée, elle, aux dépens d'une troisième molécule de méthylacétanilide. On retrouve, en effet, après la réaction, de la méthylaniline provenant du dédoublement de celle-ci.

La matière colorante donne avec les acides des sels **acides incolores** ou peu colorés et perd sa couleur rouge **sous l'action** des acides les plus faibles, même de l'anhydride carbonique et de l'acétylacétone. Elle vire, par contre, **au rouge** lorsqu'elle a été décolorée par un acide, par l'addition de l'aniline, ce que ne fait pas la phtaléine du phénol.

Chauffée avec le sulfite de **sodium**, elle donne un sulfite insoluble, cristallin, formant une poudre d'un bel éclat bronzé $C^{20}H^{20}Az^2SO_3$.

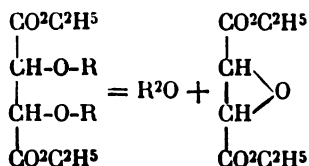
Maintenue pendant longtemps à l'ébullition avec les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, elle fournit une solution qui précipite en un beau vermillon. La matière séchée cristallise dans l'alcool en jolis prismes orthorhombiques orange, solubles dans les acides. Ils pourraient former l'oxyde du carbinol dont la matière colorante est le chlorhydrate d'éther chlorhydrique.

Ce dernier teint la soie, la laine et le coton mordancé en rose et en rouge fuchsine; mais ces teintes, quoique très belles, sont fugaces à la lumière.

M. BÉCHAMP a trouvé que le lait n'est pas acide à la matière colorante de M. Friedel, ce qui prouve qu'il est moins acide que l'acide carbonique, la caséine n'est pas non plus acide vis-à-vis de cette matière colorante.

M. LE BEL, au nom de M. FREUNDLER, communique les résultats que ce dernier a obtenus en étudiant l'influence des dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques.

Les choses se passent comme si ces éthers se dissociaient en anhydride d'acide et en un oxyde correspondant aux éthers tartriques.



Les anomalies dans le pouvoir rotatoire coïncident avec les anomalies dans la grandeur moléculaire prise par la méthode de Raoult.

M. COMBES pense que M. Freundler a négligé un facteur impor-

tant en ne cherchant pas à isoler les combinaisons moléculaires formées.

M. BÉHAL fait remarquer que l'hypothèse de M. Freundler est susceptible de deux vérifications directes :

1° En prenant le pouvoir rotatoire de l'éther tartrique dans l'anhydride capable de se former, le pouvoir rotatoire ne doit pas subir de modification et être intégral ;

2° En traitant l'éther tartrique en dissolution par l'alcool correspondant à l'éther alcoolique de l'acide tartrique, on doit retrouver un éther correspondant à l'acide ayant formé l'anhydride. C'est ainsi que le diacétyltartrate d'éthyle se dissociant en oxyde de tartrate d'éthyle et en anhydride acétique devrait, par l'action de l'alcool éthylique, donner naissance à de l'acétate d'éthyle, et peut-être à un dérivé oxéthylé de l'oxyde de l'acide tartrique.

M. WYROUBOFF dit que le travail qu'il fait est absolument indépendant de l'hypothèse du carbone tétraédrique. Pour lui, les corps isomorphes, doués de pouvoir rotatoire, possédant le même réseau cristallin, ont le même pouvoir rotatoire.

M. L. SIMON entretient la Société de recherches, en cours d'exécution, sur les produits de condensation de l'aniline avec les dérivés pyruviques, entreprises en vue d'apporter un argument permettant de trancher entre les conceptions de Hantzsch et Werner d'une part, de V. Meyer de l'autre, relativement à la stéréochimie des oximes et des hydrazones.

Il se propose de continuer l'étude de l'action de l'aniline sur les pyruvates et les dichloropropionates alcooliques et sur les éthers de l'alcool pyruvique qu'on peut obtenir à partir de la monochloracétone.

M. MAQUENNE a observé que, dans la préparation de l'éthylène, tétraiodé, dont il a déjà entretenu la Société, il se forme une certaine quantité d'acétylène diiodé, déjà décrit par M. Baeyer.

Il a trouvé qu'il possède une action antiseptique considérable.

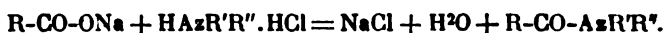
Il se propose d'étudier les divers produits d'addition de ce composé.

M. LINDET étudie le développement progressif de la pomme à cidre. Il y a constaté la présence d'une certaine quantité d'amidon (40/0) qui, peu à peu, disparaît au fur et à mesure de la maturation.

Le fait paraît d'ordre général, car on constate l'existence de l'amidon dans la poire, la pêche et le raisin (vert).

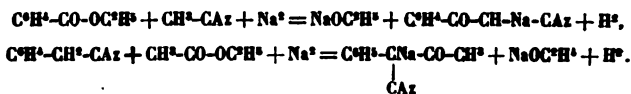
M. GRANGER décrit les propriétés et un nouveau mode de préparation du phosphure cuivreux. En tubes scellés à 130°, le phosphite de cuivre, chauffé avec du phosphore rouge et de l'eau, se transforme en phosphure cuivreux. Il pense que cette méthode pourra devenir générale.

M. VERLEY décrit une méthode pour la préparation des amides, méthode qui consiste à distiller un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de l'amine et du sel de soude ou de potasse de l'acide dont on veut avoir l'amide. Ce procédé donne de bien meilleurs résultats que la distillation simple des sels ammoniacaux, car le sel ammoniacal qui prend naissance par double décomposition, se formant à une température à laquelle il ne peut exister, se dédouble immédiatement en eau et en amide d'après l'équation



La méthode a été utilisée pour la préparation de l'acétamide, la monométhylacétamide, la diméthylacétamide, la formiamide, et la diméthylformiamide qui n'a pas encore été préparée. La diméthylformiamide bout à 155° et sa densité est 0,968 à 20°. On a encore préparé la succinimide par ce procédé ; dans tous les cas les rendements sont bons et varient de 78 à 90 0/0.

M. Verley demande à prendre date au sujet d'une réaction ayant pour but la préparation des nitriles acétoniques, réaction qui n'a encore été utilisée que dans deux cas empruntés à la série aromatique. En faisant réagir le sodium d'une part sur un mélange d'acétonitrite et d'éther benzoïque, d'autre part, sur un mélange d'éther acétique et de cyanure de benzyle, on a obtenu l'acétophénone cyanée et la benzylméthylcétone cyanée d'après les réactions suivantes :



La benzylméthylcétone cyanée fond à 91° et cristallise en jolis prismes. M. Verley se propose de reprendre cette étude.

MM. BÉHAL et CHOAY étudient les monophénols de la créosote et ont pu caractériser, par un de leurs dérivés cristallisés : le phénol, les trois crésylols, les deux métoxylénols 1.2.3 et 1.3.5, et enfin un orthoxylénol 1.2.4. Le nombre de monophénols que renferme la créosote est plus considérable encore, les auteurs continuent leurs recherches.

M. AD. CARNOT croit devoir faire une observation au sujet de la note « Sur le dosage de l'acide phosphorique », publiée par MM. Villiers et Borg dans le dernier *Bulletin de la Société chimique*, p. 486.

D'après les auteurs, il semblerait que le phosphomolybdate d'ammoniaque, après avoir été redissous par l'ammoniaque et précipité une seconde fois par l'acide azotique, retiendrait une quantité notable d'alumine et d'oxyde de fer. Lorsque j'ai indiqué cette méthode de double précipitation, je me suis assuré à maintes reprises qu'il ne restait que de véritables traces, tout à fait impondérables de ces oxydes, bien que la matière à analyser renfermât 10,000 ou même 100,000 fois plus de fer que de phosphore. Il y a donc erreur sur ce point.

Quant à l'emploi de l'acide tartrique pour opérer le dosage du phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie, je le considère comme devant donner lieu à des pertes appréciables; Frésenius a montré que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien n'est pas complète en présence du tartrate d'ammoniaque; j'ai trouvé la perte notable, surtout quand il y a une proportion un peu grande de sel ferrique. D'autre part, le précipité retient presque toujours un peu de tartrate, qui, en se carbonisant, donne une coloration grise au phosphate de magnésie calciné.

Enfin, si l'on tient compte de la différence très grande du poids des précipités, on peut dire que pour de très petites quantités de phosphore, le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie n'assure pas autant d'exactitude que le dosage à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

M. Carnot communique en même temps une note sur l'essai des oxydes de manganèse par l'eau oxygénée.

M. GENVRESSE adresse une note sur la sulfone de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque.

M. BROCHET envoie un mémoire intitulé: *Sur un procédé de synthèse des carbures benzéniques*.

MM. SABATIER et SENDERENS adressent deux notes: 1° *Sur l'action du peroxyde d'azoté sur les métaux et les oxydes métalliques*; 2° *Sur une nouvelle classe de combinaisons: les métaux nitrés*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

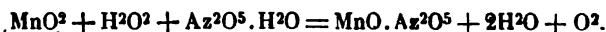
N° 126. — Sur l'essai des oxydes de manganèse par l'eau oxygénée; par M. Adolphe CARNOT.

On sait que l'eau oxygénée se décompose avec effervescence au contact du bioxyde de manganèse et qu'une petite quantité de cet oxygène suffit à détruire une quantité indéfinie d'eau oxygénée.

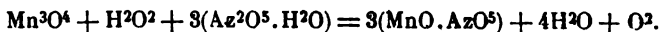
Il n'en est pas de même quand le bioxyde et l'eau oxygénée se trouvent en présence d'un acide même très étendu ou faible, capable de se combiner avec le protoxyde de manganèse. Il se fait alors une décomposition simultanée des deux suroxydes et la quantité d'oxygène dégagé est exactement double de celle qui se trouvait en sus de MnO dans le peroxyde de manganèse.

Cette réaction se produit facilement, même à froid, soit avec l'acide azotique, tandis que seul, aucun de ces acides n'attaquerait le bioxyde de manganèse. Elle s'explique de la même manière que plusieurs autres décompositions simultanées et corrélatives, dont le mécanisme a été révélé par M. Berthelot.

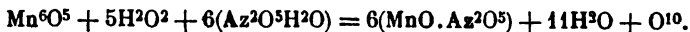
La transformation finale est exprimée, pour le bioxyde de manganèse, par la formule suivante :



Elle a lieu de même pour l'oxyde rouge calciné Mn^3O^4 :



Elle se vérifie exactement aussi pour l'oxyde, précipité par l'eau oxygénée et l'ammoniaque en excès, renfermant, comme je l'ai montré, 5 équivalents d'oxygène disponible pour 6 équivalents de manganèse Mn^6O^5 :



Cette réaction a été utilisée par M. Riche pour le dosage de l'oxygène disponible dans l'eau oxygénée et par M. Lunge pour l'analyse des oxydes de manganèse (*Zeitschrift für angewandte Chemie*).

N'ayant pas connaissance du procédé de M. Lunge, j'avais, de mon côté, employé la méthode gazométrique pour faire l'essai

apide des oxydes de manganèse. Je venais de présenter à l'Académie des sciences un résumé de mon travail (*C. R.*, séance du 5 juin 1893), lorsque je trouvai dans le *Moniteur scientifique* t. 22, p. 596) un article de M. Baumann où se trouve indiqué et critiqué le procédé de M. Lunge. Dès la séance suivante de l'Académie, je m'empressai de signaler la priorité qui appartenait à M. Lunge (*C. R.*, 12 juin 1893). Mais, bien que le principe soit le même dans les deux méthodes, il peut être utile de faire connaître le procédé et le dispositif dont je me suis servi ; car ils ont l'avantage de pouvoir être facilement employés dans tous les laboratoires au moyen des récipients les plus usuels, tandis que pour suivre les indications de M. Lunge il faut être en possession de l'appareil spécial qu'il a précédemment recommandé pour le dosage de l'azote (décrit dans le *Traité d'analyse de Post*, trad. fr. p. 411). On doit aussi faire observer que l'azotomètre à mercure de M. Lunge n'a que 50 centimètres cubes de capacité ; cela oblige à limiter à 0^{gr},18 au plus le poids de la prise d'essai, qui n'est même ordinairement que de 0^{gr},10 d'après M. Baumann, « de sorte qu'une erreur de lecture de 0^{cc},1 conduit à une erreur de 0,2 à 0,3 0/0. » J'ai, au contraire, opéré sur la cuve à eau et employé un ballon et une éprouvette graduée, qui permettent de dégager jusqu'à 300 centimètres cubes de gaz et par conséquent d'opérer toujours sur un 1 gramme de minerai, d'où résulte, dans la pratique même, avec des moyens de mesure moins délicats, une exactitude au moins aussi grande des résultats.

Je me sers d'un petit ballon de 150 centimètres cubes de capacité environ, fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un passe un tube droit, effilé à la partie inférieure et muni à la partie supérieure d'un entonnoir et d'un robinet de verre ; l'autre porte un tube de dégagement recourbé en S et aboutissant au sommet d'une éprouvette graduée, de 300 centimètres cubes de capacité remplie d'eau et disposée sur une cuve à eau.

On introduit dans le ballon ouvert 1 gramme de l'oxyde de manganèse à essayer, réduit en poudre fine, puis environ 30 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide azotique, afin de décomposer à l'avance les carbonates que peut renfermer le minerai. Lorsque l'acide carbonique a été entièrement dégagé, on place le bouchon, mais sans enfoncer le tube effilé jusqu'au liquide et, laissant le robinet ouvert, on introduit le tube de dégagement sous l'éprouvette graduée ; ce tube se trouve alors rempli d'eau jusqu'à sa sortie de la cuve à eau.

Le ballon est fixé sur un support à pinces ; on enfonce le tube

jusqu'au fond du ballon, puis on ferme le robinet de verre et on verse dans l'entonnoir une quantité mesurée de 20 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes. En tournant le robinet avec précaution, on fait écouler doucement le réactif dans le ballon et on a soin de re fermer le robinet au moment même où les dernières parties du liquide achèvent d'y passer. L'attaque se fait aussitôt sans chauffer avec la plupart des oxydes de manganèse; d'abord très rapide, elle se termine dans l'espace de quelques minutes, si l'on a soin d'agiter le ballon de temps en temps. Pour quelques oxydes compacts seulement il peut être nécessaire de chauffer un peu, pour compléter l'attaque; il est alors indispensable de refroidir le ballon ou de lui donner le temps de revenir de lui-même à la température extérieure, avant de procéder à la mesure du gaz.

Pour connaître le volume de l'oxygène dégagé par l'action de l'eau oxygénée sur le suroxyde de manganèse, il suffit de mesurer l'augmentation du volume gazeux total, en s'assurant que la température et la pression sont restées les mêmes qu'au début de l'expérience. Pour cela on saisit l'éprouvette graduée à l'aide d'une pince en bois ou avec un tampon de papier empêchant le contact direct des doigts et on la fait descendre dans la cuve à eau jusqu'à ce que le niveau du liquide soit exactement le même au dedans et au dehors.

Dans ces conditions, on retire de l'éprouvette graduée la branche du tube en S qui y était engagée. On enfonce l'éprouvette dans l'eau pour donner au gaz contenu la température marquée par le thermomètre immergé dans la cuve à eau et on détermine le volume du gaz, après l'avoir ramené à la pression atmosphérique.

Soit V le volume ainsi trouvé.

Pour avoir le volume gazeux total, il faut ajouter à V le petit volume v du gaz qui a rempli l'extrémité du tube de dégagement primitivement pleine d'eau, volume qui se mesure aisément avec de l'eau une fois pour toutes. Il faut, d'autre part, retrancher le volume de l'eau oxygénée qui a été introduite dans le ballon et qui a déplacé un égal volume de gaz. Ce volume est égal à 20 centimètres cubes.

Représentons par V_t l'accroissement total du volume gazeux, c'est-à-dire $V + v - 20$ centimètres cubes; l'évaluation a été faite à la température t et à la pression atmosphérique H observées lors de l'expérience; le gaz est d'ailleurs saturé d'humidité, dont la tension h est connue d'après la température; comme cet accroissement est dû à l'oxygène fourni, moitié par l'oxyde de manganèse, moitié par l'eau oxygénée, il n'en faudra prendre que la moitié,

pour calculer le poids du gaz cédé par 1 gramme de minerai.

Sachant que le poids de 1 litre d'oxygène sec, à 0° et 760 millimètres et de 1^{er},4298 et connaissant le volume Vt exprimé en centimètres cubes, on calculera en milligrammes le poids d'oxygène disponible dans un gramme de minerai de manganèse au moyen de la formule

$$p = \frac{1}{2} Vt \times 1.4298 \times \frac{H-h}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367t}.$$

Le calcul numérique peut être remplacé par l'usage d'une table donnant le poids d'un centimètre cube d'oxygène saturé d'humidité pour les températures et les pressions ordinaires. La table suivante donne ces indications, pour des températures variant de degré en degré entre 10° et 25° et pour des pressions atmosphériques variant de 5 en 5 millimètres entre 750 et 770 millimètres. Pour les pressions intermédiaires, il suffit de procéder par interpolation. On a ainsi, dans chaque cas, le coefficient par lequel on devra multiplier le volume d'oxygène 0,5 Vt .

Poids d'un centimètre cube d'oxygène, saturé d'humidité entre 10 et 25°.

	750--.	755--.	760--.	765--.	770--.
10°.....	1,3445	1,3536	1,3627	1,3717	1,3808
11.....	1,3386	1,3476	1,3566	1,3656	1,3747
12.....	1,3327	1,3417	1,3507	1,3598	1,3688
13.....	1,3268	1,3358	1,3448	1,3537	1,3627
14.....	1,3207	1,3297	1,3386	1,3475	1,3565
15.....	1,3147	1,3236	1,3325	1,3415	1,3504
16.....	1,3087	1,3176	1,3265	1,3354	1,3443
17.....	1,3026	1,3115	1,3203	1,3292	1,3380
18.....	1,2966	1,3054	1,3142	1,3230	1,3318
19.....	1,2903	1,2991	1,3079	1,3167	1,3255
20.....	1,2840	1,2928	1,3015	1,3103	1,3191
21.....	1,2777	1,2864	1,2952	1,3039	1,3126
22.....	1,2715	1,2802	1,2889	1,2976	1,3063
23.....	1,2651	1,2737	1,2824	1,2911	1,2998
24.....	1,2586	1,2672	1,2758	1,2845	1,2931
25.....	1,2519	1,2605	1,2691	1,2778	1,2864

La méthode qui vient d'être indiquée fournit simplement et en très peu de temps des résultats d'une exactitude très suffisante pour les essais industriels. Pendant les quelques minutes de durée de l'expérience, on peut considérer la pression atmosphérique, la température et par conséquent la tension de la vapeur d'eau comme invariables. L'emploi de la cuve à eau rend l'opération facile et

n'est pas du tout une cause d'erreur ; car la quantité d'oxygène qui peut se dissoudre dans l'eau déjà aérée, pendant le temps de l'expérience, est tout à fait négligeable ; l'expérience directe a donné une perte de 1^{cc},5 seulement sur un volume de 236 centimètres cubes de gaz au bout de vingt-quatre heures. En résumé, entre des mains expérimentées, l'erreur à prévoir est inférieure à 1 milligramme d'oxygène sur 1 gramme de minerai.

Voici, à titre d'exemple, les premiers résultats obtenus dans mon laboratoire :

Une pyrolusite avait été essayée par les procédés volumétriques et avait fourni, par la méthode du sulfate de fer, 15,60 0/0 d'oxygène disponible ; par la méthode de l'acide oxalique, 15,52 0/0 d'oxygène disponible.

L'essai gazométrique a donné, en opérant sur 0^{gr},500 de minerai et chauffant légèrement, 15,77 0/0, en agitant sans chauffer, 15,49 0/0. Sur 1 gramme de minerai, sans chauffer, on a obtenu dans trois expériences successives : 15,45 ; 15,51 et 15,63 0/0.

Appliquant le même procédé au suroxyde formé par l'action de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque en excès, qui se décompose très facilement à froid par l'eau oxygénée et l'acide azotique étendu, on a obtenu, pour 0^{gr},580 de manganèse, un volume gazeux total de 212 centimètres cubes, soit 106 centimètres cubes d'oxygène, mesuré à + 18 et 760 millimètres, ce qui correspond à 139^{mil},3 d'oxygène. Or, le calcul opéré d'après la formule $Mn^{60}O^5$ donne 140^{mg},6 d'oxygène disponible.

La concordance est donc aussi satisfaisante que possible.

**N° 127. — Sur les oxydes de manganèse naturels (3^e partie).
Acerdèses, hausmannites et braunites ; par M. A. GORGEU.**

Les minerais examinés dans ce travail ont été analysés avec les mêmes soins que ceux qui ont été apportés à l'étude des Psilomélanes, Pyrolusites et Polianites, objets de deux publications antérieures.

ACERDÈSES. — Les quatre échantillons d'acerdèse dont on donne l'analyse étaient bien cristallisés et provenaient d'Ilefeld (Hartz). Les n° 1, 2, 3 consistaient en masses de cristaux distincts ou enchevêtrés, traversées par d'épaisses lames de barytine qu'il a été facile d'éviter en séparant les cristaux destinés aux analyses. Le n° 4 était représenté par un seul cristal de 60 grammes exempt de gangue.

Acerdèses d'Hefeld.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Gangue de SiO_2	0.25	0.45	0.15	0.05
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.35	0.25	0.30	0.25
BaO	0.15	0.30	"	"
PbOCuO	0.10	0.10	0.10	0.05
CaO	0.10	0.20	traces	0.15
KONaO	0.30	0.20	0.15	0.25
MnO	79.40	79.35	79.90	80.05
O en sus MnO	9.25	9.40	9.15	10.15
HO	10.40	10.10	10.45	9.40
	<u>100.30</u>	<u>100.35</u>	<u>100.20</u>	<u>100.35</u>
Dureté.....	"	3.5	"	3.5
Densité.....	"	4.34	"	4.39
O dans suroxyde anhydre et pur..	10.45	10.60	10.30	11.25

Les nombres trouvés pour l'oxygène sont approchés à 0,05 0/0 et ceux qui représentent les proportions d'eau et d'oxyde manganéux ne comportent pas d'erreurs supérieures à 0,2 ou 0,3 0/0.

Les acides phosphorique, arsénique, sulfurique, carbonique, fluorhydrique et chlorhydrique, ainsi que les oxydes de magnésium, de zinc, de cobalt et de nickel, ont été recherchés par les méthodes ordinaires; on ne les a pas rencontrés en quantités notables dans les acerdèses.

Les impuretés que l'on trouve associées ou combinées à ces suroxydes naturels sont les mêmes que celles que l'on observe en général dans les minéraux oxydés du manganèse.

L'examen des quantités d'oxygène et d'eau contenues dans les acerdèses 1, 2, 3 prouve que ces quantités se rapprochent quelquefois beaucoup des chiffres théoriques qui découlent de la formule $\text{Mn}^2\text{O}^3.\text{HO}$, puisque celle-ci exige 10,23 centièmes pour l'eau, 9,10 centièmes pour l'oxygène et, par suite, 10,13 centièmes de ce dernier élément dans le suroxyde anhydre. Il n'en est plus de même dans l'échantillon n° 4, ici l'altération de l'acerdèse, au lieu d'être seulement notable comme dans les n° 1 et 2, apparaît réellement importante. Si l'on veut bien admettre, ce que j'espère établir plus bas, que l'acerdèse est un manganite acide hydraté $\text{MnO}^2\text{MnO}.\text{HO}$; cette altération correspondrait à la transformation en MnO^2 du huitième environ du protoxyde combiné à l'acide manganéux. Je crois, de plus, avoir prouvé dans une communication antérieure (*Bull. Soc. Chim.*, 2° série, t. 49, p. 753), que l'acér-

dèse soumise à l'action du grillage entre 275 et 310°, se transformait, sans altération de forme, en pyrolusite, prenant à l'air l'oxygène qui lui manque et lui cédant la plus grande partie de son eau. Or, on observe précisément dans l'échantillon n° 4 une perte d'eau très notable en même temps qu'une oxydation importante, deux faits qui tendent à prouver que l'altération trahie par l'analyse est due à un commencement de transformation de l'acerdèse en pyrolusite.

Il est donc permis de conclure de l'analyse des acerdèses d'Ilefeld, que dans ce gisement les minerais ont en général subi un commencement d'altération et que la tendance de cette altération est de produire une pyrolusite pseudomorphique.

Les difficultés que l'on éprouve lorsqu'on essaye de préparer des sels de sesquioxyde de manganèse, si tant est qu'il en existe de bien caractérisés, m'a conduit à rechercher si la formule qui convient à l'acerdèse est bien celle, généralement admise, d'un sesquioxyde hydraté Mn^2O^3HO .

Les propriétés acides du bioxyde de manganèse hydraté ne sont plus contestées et je crois avoir démontré que ce corps, l'acide manganoux, exige pour sa saturation deux équivalents de bases métalliques.

Il est donc permis de considérer l'acerdèse comme le représentant naturel cristallisé du manganite de manganèse acide et hydraté $MnO^2MnO.HO$. L'action de l'acide azotique sur cette combinaison me paraît justifier cette conclusion; on constate, en effet, que l'acerdèse, *très finement pulvérisée*, soumise à l'action de l'acide azotique concentré et bouillant, lui cède peu à peu du protoxyde et qu'après des traitements répétés aussi longtemps que l'acide enlève notablement de manganèse, on trouve sous forme insoluble et à l'état d'acide manganoux hydraté la moitié du manganèse que renfermait l'acerdèse.

Tous les composés anhydres résultant de la calcination au rouge cerise de plusieurs combinaisons manganésifères et dont la composition correspond à la formule Mn^2O^3 , se comportent de même en présence de l'acide azotique, avec cette différence qu'ils lui cèdent beaucoup plus facilement leur protoxyde.

Je crois donc pouvoir terminer ce travail sur les acerdèses par cette seconde conclusion : La formule de composition qui s'accorde le mieux avec les propriétés de l'acerdèse est $MnO^2MnO.HO$, qui est celle d'un manganite de manganèse acide et hydraté.

Cinq analyses d'acerdèses sont rapportées dans Dana (5^e édit.),

mais, dans les quatre premières, les impuretés ne sont pas même signalées et, dans celle qui les mentionne deux éléments aussi importants que le manganèse et l'oxygène sont dosés ensemble et peut-être par différence ; dès lors, quelles conséquences, favorables ou contraires aux deux précédentes conclusions, pouvait-on tirer de résultats aussi incomplets ?

HAUSMANNITES. — Le fait le plus important qui ressort des analyses des hausmannites, signalées plus loin, est la présence constante de l'oxyde de zinc dans ces minerais, du moins dans ceux d'Ilmenau (Thuringe), les seuls que j'aie pu me procurer. Je me contente aujourd'hui de signaler ce fait et les conséquences qu'il en faudrait tirer s'il se représente dans les hausmannites d'autres provenances, hausmannites que je tâcherai de me procurer afin de compléter ce travail.

La présence du zinc n'a été signalée jusqu'à présent dans aucun oxyde de manganèse naturel ; d'après les analyses citées dans Dana (5^e édit.), on ne l'aurait encore rencontré que dans les silicates de manganèse, la téphroïte SiO_2MnO , et la rhodonite SiO_2MnO . De mon côté, j'en ai trouvé 1 à 2 centièmes dans le diallogite ou carbonate naturel de Dietz (Nassau).

Le dosage du zinc a été effectué de la manière suivante : La solution du minerai dans l'acide chlorhydrique a été évaporée à sec, les chlorures humectés du même acide ont été séparés de la gangue et de la silice par filtration ; c'est dans la solution claire ainsi obtenue, et que l'on savait exempte de plomb et de cuivre, que le zinc a été précipité par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir traité par un léger excès de carbonate d'ammoniaque d'abord, et par un excès très notable d'acide acétique ensuite. Le dépôt blanc n'a été recueilli qu'après un repos de vingt-quatre heures, et l'on a pris soin de traiter de nouveau l'eau-mère par le carbonate alcalin, l'acide acétique et l'hydrogène sulfuré, afin de ne pas laisser échapper de zinc.

On comprend que la présence de ce métal ait passé inaperçue dans les analyses de hausmannites ; le zinc ne pouvait être précipité par l'acide sulfhydrique en présence des acides énergiques lors du dosage du plomb et du cuivre et la couleur de son sulfure ne devait pas aider à en indiquer l'existence au moment de la précipitation du manganèse par le sulfure ammonique en liqueur neutre ou ammoniacale. Je serai de plus observer que dans un minerai renfermant 8 centièmes d'oxyde de zinc, suivant que l'on considère le produit du grillage des sulfures comme exclusive-

ment formé d'oxyde rouge ou comme renfermant en réalité 8 centièmes d'oxyde de zinc, on trouve des chiffres qui ne diffèrent entre eux que de 0,5 0/0, quantité trop faible pour éveiller l'attention.

Description des minéraux d'Ilmenau (Thuringe). — Le n° 1, sans gangue apparente, friable en certains points, était formé de cristaux enchevêtrés, ternes à leur surface et entourant des amas de cristaux plus compacts et brillant de l'éclat demi-métallique ordinaire à la hausmannite. On a pris deux moyennes dans cet échantillon, qui était le premier dans lequel on eût rencontré de fortes proportions d'oxyde de zinc : l'une, dans la partie friable et terne, où l'on trouva 8,3 0/0 de ZnO ; et l'autre, dans la partie compacte et brillante, la seule dont on ait donné les résultats d'analyse complets.

N° 2. — Bloc compact à structure lamellaire, traversé par des cristaux de barytine que l'on a éliminés autant que possible en prenant la moyenne destinée à l'analyse. Densité : 4,77.

N° 3. — Très bel échantillon dont l'administration de l'École des Mines a bien voulu mettre à ma disposition un fragment formé de cristaux octaédriques ressortant d'une masse lamellaire bien homogène. Densité : 4,91. Dureté : 4, 5 à 5.

Ces trois hausmannites laissaient une trace rouge en tous leurs points, ne paraissaient pas mélangées d'oxydes de manganèse étrangers, pyrolusites, braunites, etc., et ne renfermaient pas de quantités notables d'acide chlorhydrique et fluorhydrique, ni de baryte et d'oxydes de plomb et de cuivre.

	N° 1 (partie brillante).	N° 2.	N° 3.
Gangue silice	0.30	1.45	0.13
PhO ⁵	traces	0.05	"
SO ³	traces	0.10	"
CO ²	traces	0.15	"
Fe ² O ³ Al ² O ³	0.30	0.70	"
CaO	0.10	0.55	} 0.20
MgO	"	0.45	
KO. NaO	0.40	0.20	traces
ZnO	8.60	1.00	7.20
MnO	83.40	88.10	85.40
O	7.05	6.65	7.03
HO	0.05	traces	0.16
	100.20	99.40	100.12

Déduction faite de la gangue et des bases autres que ZnO ,
il reste :

	N° 1.	Oxygène.	
ZnO.....	8.68	1.71	} 20.68
MnO.....	84.20	18.97	
O.....	7.12	7.12	
	100.00		
	N° 2.	Oxygène.	
ZnO.....	1.04	0.20	} 20.93
MnO.....	92.01	20.73	
O.....	6.95	6.95	
	100.00		
	N° 3.	Oxygène.	
ZnO.....	7.23	1.43	} 20.75
MnO.....	85.72	19.32	
O.....	7.05	7.05	
	100.00		

L'examen des résultats exposés dans ce tableau montre que l'on peut rencontrer l'oxyde de zinc en quantités importantes dans les plus beaux échantillons d'hausmannite à Ilmenau.

L'absence d'acides capables de saturer cette base, la présence du peroxyde de fer en trop faible quantité pour faire croire à l'existence de la franklinite $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{ZnO}$, enfin l'aspect des cristaux sans mélange apparent de zincite, ZnO , amènent à cette conclusion que l'oxyde de zinc entre dans la constitution de la hausmannite sans y altérer le rapport, 1 à 3, de l'oxygène en sus des protoxydes à celui de ces protoxydes, rapport qui est un des caractères distinctifs de cette espèce minérale. Le protoxyde de zinc remplace donc en partie l'oxyde manganoux dans sa combinaison avec le sesquioxyde de manganèse, si l'on adopte pour la hausmannite la formule $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{RO}$, ou avec l'acide manganoux, si l'on préfère MnO^2RO , formule qui, d'après Dana, s'accorde mieux avec l'analogie de forme que présente la hausmannite avec l'octahédrite et le rutile (TiO^2).

L'action de l'acide azotique concentré sur la hausmannite et sur les oxydes rouges de calcination me paraît de nature à fixer les chimistes et les minéralogistes sur la formule qu'il convient d'adopter pour ces combinaisons.

A la seule condition de soumettre le minerai à une pulvérisation beaucoup plus prolongée que celle des oxydes rouges, on parvient aux mêmes résultats. Dans les deux cas, lorsqu'on multiplie les

attaques à l'acide bouillant jusqu'à ce qu'on ne dissolve plus que très peu de manganèse, on trouve comme résidu de l'acide manganueux hydraté, et après sa calcination au rouge vif un poids de Mn^2O^3 égal au tiers de celui des oxydes naturels ou artificiels pris pour point de départ.

Ces résultats prouvent, à mon avis, que la hausmannite, aussi bien que les oxydes rouges de calcination, sont des manganites neutres $\text{MnO}^2\text{2RO}$. Dans les oxydes rouges, les deux équivalents de base sont uniquement représentés par l'oxyde manganueux; dans la hausmannite, ils sont formés par un mélange où l'élément étranger dominant est l'oxyde de zinc, élément dont la proportion peut s'élever de 7 à 9 centimètres.

Conclusion. — La composition de la hausmannite doit être représentée par la formule $\text{MnO}^2\text{2RO}$, qui est celle d'un manganite saturé.

Le représentant, bien cristallisé, de l'espèce minéralogique $\text{MnO}^2\text{2MnO}$ existe-t-il dans la nature? ou bien sous le nom de « hausmannite » convient-il de ne désigner qu'un manganite neutre à bases multiples $\text{MnO}^2\text{2RO}$? tel est le point qu'il me reste à élucider.

BRAUNITES. — Les deux braunites que j'ai analysées provenaient de Saint-Marcel (Piémont), et de Schwarzenbourg (Prusse). Je les ai dues à la libéralité des administrations de l'École des Mines et du Muséum. Il est difficile de se procurer des spécimens purs de braunite cristallisée. Les deux échantillons que j'ai eus à ma disposition ne laissaient rien à désirer quant à la beauté des cristaux.

On a pu éviter à peu près complètement la gangue de barytine en prenant la moyenne des cristaux de la braunite de Schwarzenbourg; la séparation de la gangue de Saint-Marcel n'a pu être aussi complète. Cette gangue consistait en quartz mélangé de rhodonite et de feldspath ou d'un grenat à base d'alumine de chaux et d'oxyde de manganèse.

Je crois nécessaire d'insister un peu sur la partie de l'analyse des braunites qui concerne leur attaque. Le moyen qui réussit le mieux pour attaquer complètement ces minerais et éviter un dépôt abondant de silice, consiste à les pulvériser *très finement* et à employer, pour les dissoudre, 60 fois leur poids d'acide chlorhydrique. On opère dans un vase conique de Bohême assez grand, que l'on plonge dans un bain-marie très chaud; on agite continuellement pour éviter l'adhérence du minerai non attaqué sur le fond de la fiole qui se produirait aux moments de repos par l'effet de la silice dont on ne peut pas toujours empêcher le dépôt partiel. On abandonne ensuite la liqueur acide jusqu'à ce qu'elle

soit éclaircie, on « décante », et après avoir ajouté de l'eau chaude sur le dépôt, on le recueille, on le lave, on le détache au moyen de la pissette et par le moyen d'une courte ébullition au contact d'une solution alcaline à 5 centièmes environ de soude ou de potasse pures, on isole la gangue de la silice que la solution acide a pu déposer.

Cette séparation de la gangue par décantation est à peu près indispensable par suite de la difficulté que l'on éprouverait souvent à filtrer la solution chlorhydrique renfermant beaucoup de silice.

Le dosage de la silice, divisée entre la liqueur alcaline et les liqueurs acides décantées et filtrées, ne présente plus aucune difficulté.

La braunite de Saint-Marcel est le seul des oxydes de manganèse dans lequel on ait rencontré le cobalt en quantité notable. Pour le doser, on a traité la solution chlorhydrique de manganèse, séparée de la silice et débarrassée de la baryte, du fer, du plomb et du cuivre par le sulfhydrate d'ammoniaque très étendu et ajouté seulement jusqu'à ce que le sulfure précipité présentât la couleur « chair » du sulfure manganoux pur; ce mélange de sulfure de manganèse et de cobalt, lavé, a été ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique; après évaporation à sec au bain-marie de la liqueur acide, on a ajouté un léger excès de carbonate d'ammoniaque, et c'est après avoir redissous les carbonates formés dans un excès assez grand d'acide acétique, que l'on a précipité le cobalt par l'acide sulfhydrique.

On n'a pas trouvé de zinc ni de quantités notables d'acides carbonique, chlorhydrique et fluorhydrique dans les braunités analysées.

	Saint-Marcel.	Schwarzenbourg.
Gangue.....	2.80	0.60
Silice.....	9.40	8.15
MnO	74.68	80.40
O	7.50	8.35
Fe ² O ³	3.80	0.90
CaO.....	0.50	1.20
PbO.CuO.....	0.15	0.85
CoO.....	0.30	»
MgO.....	1.00	{ traces
KO.NaO.....		
BaO.....	traces	0.20
PhO ⁵	0.05	»
HO.....	0.20	0.20
	<u>100.30</u>	<u>99.65</u>

	Saint-Marcel.	Schwarzenbourg.
Dureté.....	6 à 6.5	6.00
Densité.....	4.76	4.83

D'après les résultats de ces deux analyses, les combinaisons oxygénées du manganèse renfermées dans les braunites de Saint-Marcel et de Schwarzenbourg ne contiendraient que 9.15 et 9.40 0/0 d'oxygène en sus du protoxyde au lieu de 10.13 0/0 qu'exige le sesquioxyde ou manganite acide, MnO^2MnO . Un simple calcul montre que dans des braunites, en faisant abstraction du rôle de la silice, un équivalent de MnO^2 se trouve combiné à 1,23 équivalent de protoxyde de manganèse et 0,11 équivalent de bases étrangères dans la braunite de Saint-Marcel, à 1,17 équivalent de MnO et 0,06 équivalent de bases étrangères dans celle de Schwarzenbourg.

Il est donc certain que dans les braunites, le manganèse ne se trouve pas à l'état de sesquioxyde.

Les analyses de braunites de Saint-Marcel par M. Damour et de Egelsburg par M. Rammelsberg, citées dans Dana (5^e édit.), conduisent à la même conclusion; elles prouvent, en effet, que le suroxyde de manganèse de ces minerais, considéré à part, ne contient en sus de l'oxyde manganoux que 8,95 à 9,07 0/0 d'oxygène.

Si maintenant on admet que la silice agit comme acide concurremment avec l'acide manganoux, on constate que la braunite de Saint-Marcel, pour 1 équivalent de silice ($\text{SiO}^2=30$), renferme 2,87 équivalents d'acide manganoux, 3,54 équivalents de MnO et 0,34 équivalent de bases étrangères, soit 3,87 équivalents d'éléments acides pour 3,88 équivalents de bases; dans celle de Schwarzenbourg, à la même proportion de silice correspondent 3,84 équivalents de MnO^2 , 4,50 équivalents de MnO et 0,20 équivalent de bases étrangères, en tout 4,84 équivalents d'acides saturant 4,70 équivalents de bases.

Ces nombres permettraient de considérer les braunites comme des silico-manganites acides dont la composition devrait être représentée par la formule générale $\text{RO}^2\text{R}'\text{O}$, sels acides dans lesquels l'oxyde manganoux serait de beaucoup la base dominante et qui, dans le radical acide, renfermerait des quantités d'acide silicique variables dans des limites assez étroites.

Il est vrai que cette manière de considérer la braunite implique l'isomorphisme de la silice et de l'acide manganoux, isomorphisme qui, d'après Dana, ne paraît pas démontré.

M. Rammelsberg (Dana, 5^e édit., p. 133) donne à la braunite pour formule générale $(\text{MnSi})^2\text{O}^3$ et pour formule développée $\text{SiO}^2\text{MnO}^2 + 2(\text{MnO}^2\text{MnO})$. Les résultats des deux analyses précitées s'accordent bien avec la première de ces formules, à la condition de l'écrire $(\text{RSi})^2\text{O}^3$, mais ne permettent pas d'admettre pour toutes les braunites le développement qu'il lui donne. Ce développement s'applique, à peu de chose près, à la braunite de Saint-Marcel, puisque sa composition conduit à la formule



mais elle ne peut convenir à la braunite de Schwarzenbourg, dont la composition, d'après son analyse, est représentée par la formule $\text{SiO}^2\text{MnO}^2 + (\text{MnO}^2)^{2.84}(\text{RO})^{4.70}$.

En présence de ces diverses hypothèses, il y avait lieu de rechercher si les propriétés chimiques des braunites n'apporteraient pas quelque jour sur leur constitution. Le peu de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de pousser ces recherches aussi loin que je l'aurais désiré. L'action des alcalis, celles des acides et de la chaleur sur les braunites, les seules que j'aie pu étudier, m'ont paru dignes d'être mentionnées avec quelques détails.

Plusieurs braunites de Saint-Marcel, celles qui renferment le plus de silice, et d'autres, très finement pulvérisées, maintenues quelques instants au sein de solutions bouillantes de potasse ou de soude renfermant 5 à 8 centièmes d'alcalis, c'est-à-dire dans les conditions qui permettent à ces solutions alcalines de dissoudre rapidement et complètement la silice séchée à 100°, ou même celle qui a été préalablement calcinée au rouge cerise, ne leur ont cédé que des quantités insignifiantes de silice, 1/40 environ de celle qu'elles contenaient ; en prolongeant l'action un quart d'heure, on n'en a encore dissous que le vingtième.

La silice ne se trouve donc pas à l'état de liberté dans les braunites.

L'action de l'acide chlorhydrique pur qui, employé en quantité suffisante, est capable de décomposer, quelquefois même de dissoudre complètement la braunite, prouve clairement que la silice ne s'y rencontre pas à l'état de silicate acide (rhodonite, SiO^2MnO), corps inattaquable par les acides énergiques.

L'acide azotique étendu de 9 volumes d'eau, dissout aisément le silicate neutre de manganèse (tephroïte, SiO^2MnO), après quelques instants d'ébullition ; dans ces conditions, il n'a enlevé à deux braunites différentes de Saint-Marcel que le 1/15 au plus de leur

silice et le 1/6 environ après un contact prolongé pendant un quart d'heure.

La silice n'est donc pas à l'état de tephroïte dans les braunites. Tout porte, dès lors, à croire qu'elle s'y trouve combinée à l'acide manganoux, comme le pensait M. Rammelsberg, et sous une forme difficilement attaquable par les alcalis et les acides étendus.

Lorsqu'on soumet les braunites à l'action graduée de la chaleur, on observe qu'elles ne changent pas de poids jusqu'au rouge cerise ; au delà, aux approches du rouge vif, à une température un peu supérieure à celle qu'exige la transformation du manganite MnO^3MnO en oxyde rouge, il se dégage de l'oxygène. La décomposition une fois terminée, on constate que les pertes de poids totales, 2,99, 2,85 avec les braunites pures de Saint-Marcel et de Schwarzenbourg, sont notablement supérieures à celles qu'exige la transformation en Mn^3O^4 des suroxydes de manganèse contenus dans ces braunites. Les excès d'oxygène dégagé correspondent sensiblement à la décomposition par l'acide silicique des poids d'oxyde rouge nécessaires à la production du silicate SiO^3MnO .

Conclusion. — Il paraît résulter des analyses de braunites citées dans ce travail et de celles de MM. Damour et Rammelsberg que la braunite peut être considérée comme représentant un sel acide ayant pour formule générale $(\text{MnSi})\text{O}^3\text{RO}$, sel dans lequel l'élément acide est formé par une combinaison, à proportions peu variables, des acides silicique et manganoux, et dont l'élément basique comprend un ensemble d'oxydes parmi lesquels l'oxyde manganoux est largement prédominant. Cette combinaison n'est détruite par la chaleur que lorsque la température dépasse le rouge cerise.

Je terminerai ce travail par une observation, intéressante au point de vue minéralogique, faite sur plusieurs oxydes de manganèse naturels à gangue de barytine ou de quartz et qui tendrait à prouver que les gangues n'ont été que des matériaux de remplissage, déposés après la formation de la hausmannite à Ilmenau, de l'œrcerdèse à Ilfeld et des braunites à Saint-Marcel et à Ilmenau.

On a essayé d'attaquer plusieurs échantillons de ces minéraux, avec gangue, de manière à isoler celle-ci sans l'altérer ; pour y arriver, les minerais à gangue de barytine ont été soumis à l'action des acides chlorhydrique et fluorhydrique seuls ou mélangés, en ayant soin de maintenir un excès du protochlorure de fer dans la liqueur d'attaque, afin d'éviter la formation du chlore gazeux dont le dégagement eût pu briser la gangue à ses points de contact avec le minerai ; quant au seul échantillon à gangue quartzreuse que j'ai pu me procurer, une braunite de Saint-Marcel, on a dû le

traiter maintes fois et successivement par l'acide chlorhydrique et des solutions alcalines.

Dans ces conditions, on a pu facilement isoler les barytines et quelques-unes des poches seulement de la braunite à gangue siliceuse.

Voici les faits que l'on a observés sur les surfaces des gangues mises à nu par l'action des acides :

Les hausmannites et celles des braunites qui étaient formées uniquement de petits cristaux ont laissé voir des empreintes triangulaires très nettes creusées dans la barytine. Deux autres minéraux qui, avant l'attaque, étaient composés, l'un de gros cristaux d'acérodèse mesurant 4 millimètres sur 10 enclavés dans de la barytine, l'autre de beaux cristaux de braunite ressortant d'une assise de quartz et dont les faces octaédriques mesuraient 1 à 2 millimètres de côté, n'ont pas laissé apercevoir sur les empreintes assez larges des faces prismatiques de l'acérodèse ou triangulaires de la braunite de saillies qui indiquassent la pénétration de prismes de barytine ou de quartz dans les cristaux des oxydes naturels. Cette pénétration eût dû cependant apparaître si la formation de ces derniers se fût produite en même temps que ceux de la gangue.

N° 128. — Sur le phosphore cuivreux ; par M. A. GRANGER.

On sait qu'un bâton de phosphore blanc, plongé dans une solution de sulfate de cuivre, se recouvre d'un enduit d'aspect métallique que l'on a cru longtemps formé uniquement par du phosphore de cuivre. M. Sidot a montré que ce produit était en réalité formé de phosphore cuivreux et de cuivre métallique.

Quand on remplace le sulfate de cuivre par un autre sel cuivrique, tel que l'azotate ou le chlorure, les résultats sont identiques. On obtient (que l'on opère à la température ordinaire ou à chaud, à la pression ordinaire ou en tube scellé) un mélange de phosphore de cuivre amorphe souillé de cuivre métallique.

Les résultats ne sont pas plus satisfaisants quand on a substitué le phosphore rouge au phosphore blanc.

J'ai pensé qu'en faisant réagir le phosphore, non plus sur un sel quelconque, mais sur un sel dont l'acide contienne du phosphore, le phosphore ainsi obtenu serait exempt de cuivre métallique ; l'expérience a confirmé ces prévisions. J'ai remplacé le phosphore blanc par le phosphore rouge ; le phosphore blanc ayant toujours donné un dépôt métallique en même temps que le phosphore.

Quand on laisse digérer au sein de l'eau un mélange de phosphore rouge et de phosphite de cuivre, on voit le phosphore se transformer en une poudre grise cristalline qui est formée de phosphure cuivreux impur. La réaction, assez lente du reste, s'accélère quand, après avoir dissous le phosphite dans l'ammoniaque, on porte la température aux environs de 100°. Même en élevant la température, la transformation n'est pas complète à la pression ordinaire ; le produit ainsi préparé est composé de phosphore recouvert de phosphure cuivreux, ce dont on se rend compte facilement par une analyse sommaire. L'acide azotique étendu dissout le phosphure cuivreux et laisse le phosphore rouge comme résidu. J'ai pu néanmoins en opérant en tubes scellés transformer totalement le phosphore en phosphure.

Voici le mode de préparation auquel je me suis arrêté : on introduit dans un matras de Würtz du phosphore rouge, puis environ dix fois son poids de phosphite de cuivre, on ajoute de l'eau et on scelle à la lampe.

On chauffe à 130° pendant six heures et on laisse refroidir. On ouvre le matras, on lave le phosphure à l'eau ammoniacale qui dissout le phosphite en excès, puis à l'eau ordinaire et on sèche dans le vide. Si l'on n'a pas dépassé la température indiquée, on obtient du phosphure cuivreux exempt de cuivre réduit.

Le phosphure cuivreux se présente sous la forme d'une poudre grise cristallisée, rappelant la plombagine par son aspect. Sa composition est exprimée par la formule Cu^2P^2 .

	Calculé.	Trouvé.	
Cu	67.16	67.16	66.98
P.....	32.80	31.84	"

Le phosphure cuivreux est attaqué à froid par le chlore et le brome. L'acide azotique le dissout facilement, il est légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Mélangé avec le salpêtre ou le chlorate de potassium, il détone sous le choc du marteau. Chauffé à l'air, il s'oxyde en perdant du phosphore. J'ai décrit, dans une communication précédente, la décomposition des phosphures de cuivre sous l'influence de la chaleur.

Le phosphure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique donne les réactions des se's cuivreux. La potasse précipite de l'oxydure de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal donne un dépôt d'argent métallique.

Sous l'action de l'air, l'ammoniaque le dissout en formant du

phosphate et du phosphite de cuivre ; aussi doit-on effectuer rapidement les lavages nécessaires à sa purification.

N° 129. — Contribution à l'étude des sels de sesquioxyde de chrome ; par M. T. KLOBB.

En poursuivant mes expériences sur l'action minéralisatrice du sulfate d'ammoniaque (1), j'ai été conduit à étudier l'action de ce fondant sur les sels de chrome. J'ai réussi tout d'abord à isoler les deux composés cristallisés suivants :

- (1) $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2.3[\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2],$
 (2) $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2.\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2.$

Le second d'entre eux, on le voit, n'est autre que l'alun de chrome et d'ammoniaque anhydre. Ces deux sels s'obtiennent en fondant avec le sulfate d'ammoniaque les différents oxydes de chrome, l'alun de chrome et d'ammoniaque, l'acide chromique ou le chromate d'ammoniaque, ou même le sesquichlorure cristallisé de chrome. L'oxyde cristallisé (préparé par fusion du bichromate de potasse avec du chlorure de sodium) n'est pas attaqué.

I. — Sulfate double $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2.3[\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2]$

Pour préparer ce composé, le mieux est de partir, soit de l'oxyde pulvérulent que fournit la décomposition du bichromate d'ammoniaque, soit de l'alun violet ammoniacal. Dans un creuset de porcelaine couvert et chauffé au bain de sable, on fait fondre 5 grammes d'oxyde (ou 15 grammes d'alun) avec 120 grammes de sulfate d'ammoniaque. L'attaque de l'oxyde est assez lente, il faut maintenir le bain en fusion tranquille par des additions convenables de sulfate d'ammoniaque. On retire le creuset, dès que la masse, devenue homogène, ne laisse plus voir au microscope que de fines aiguilles vertes. Si l'on chauffait trop longtemps, celles-ci se transformeraient en tables hexagonales. On traite d'abord à l'eau bouillante la masse saline refroidie, puis on continue les lavages à l'eau froide pour enlever le bisulfate d'ammoniaque qui s'est formé ; il reste ainsi sur le filtre une poudre cristalline vert clair qu'on fait sécher à 100°.

Si dans cette préparation on emploie, comme matière première, l'alun violet et qu'on arrête l'opération dès que toute la masse est entrée en fusion, on obtient après lavage un produit pulvérulent

(1) Voir *Comptes rendus*, 1892, t. 114, p. 836, et t. 115, p. 230.

léger qui présente la même composition. Vue au microscope, cette poudre ne présente que des indices de cristallisation et paraît formée de bâtonnets très courts. L'influence de l'état cristallin sur les propriétés physiques est bien visible ici : les aiguilles se laissent parfaitement laver et ne cèdent pas de sulfate d'ammoniaque à l'eau froide, tandis que la poudre, par des lavages prolongés, finit par rester indéfiniment en suspension et se décompose sensiblement.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2 \cdot 3(\text{SO}^4(\text{AzH}^4))^2$.
SO^3	60.51	"	"	"	60.85 (I, II sel pulvérulent)
Cr^2O^3 ..	19.40	19.51	19.49	"	19.37 (III, IV aiguilles)
AzH^3 ..	12.76	"	12.74	13.08	12.93

Poudre vert clair, formée tantôt d'aiguilles feutrées de 0^{mm},05 de longueur, tantôt de courts bâtonnets. Lorsqu'elle est nettement cristallisée, elle n'est attaquée que légèrement par l'eau, et seulement à l'ébullition. Une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque est sans action. La potasse bouillante l'attaque assez rapidement pour qu'on puisse doser l'ammoniaque par ébullition directe avec cet alcali. L'acide sulfurique concentré et bouillant donne le sulfate rouge de Traube (voir plus loin). Chauffé au bain de plomb à 350°, ce sel ne se décompose pas, il prend seulement une couleur violacée passagère. Fondu avec du sulfate d'ammoniaque, il se transforme en alun anhydre hexagonal. Calciné, il laisse un oxyde léger très adhérent aux doigts.

II. — Alun anhydre $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2 \cdot \text{SO}^4(\text{AzH}^4))^2$.

Ce composé se produit dans les mêmes circonstances que le précédent, mais il est beaucoup plus stable et il est même difficile d'éviter sa formation lorsqu'on veut préparer les aiguilles. Le sel précédent ne se forme qu'en présence d'un grand excès de fondant : pour obtenir l'alun anhydre, il suffit de chauffer jusqu'à ce que la plus grande partie du sulfate d'ammoniaque soit volatilisée. La masse refroidie est traitée par l'eau. On obtient ainsi après lavage et dessiccation une poudre cristalline verte insoluble qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2 \cdot \text{SO}^4(\text{AzH}^4))^2$.
SO^3	61.08	60.74	"	60.97
Cr^2O^3	29.39	29.28	29.38	29.11
AzH^3	6.50	"	"	6.47

Cristaux tabulaires hexagonaux de 0^{mm},02 à 0^{mm},07 de diamètre,

tantôt isolés, tantôt réunis en groupes compacts. Inattaquables par l'eau même à l'ébullition, ainsi que par l'acide chlorhydrique concentré. La potasse bouillante ($D=1,3$) n'agit qu'avec une extrême lenteur. L'acide sulfurique bouillant donne le sulfate rouge de Traube. Chauffé, le sel prend une coloration rose violacée passagère; à 350° il ne se décompose pas : au rouge, il ne se détruit que très lentement et laisse de l'oxyde de chrome pulvérulent.

Il était intéressant de voir si ce composé qui, en raison de sa stabilité est comparable au sesquichlorure violet de chrome, se dissoudrait comme lui en présence d'une petite quantité de protochlorure de chrome. L'expérience a donné un résultat négatif; le chlorure stanneux n'a pas non plus d'action.

On voit que les deux composés que je viens de décrire sont analogues par leur composition et leur forme cristalline aux sels de fer obtenus par MM. Lachaud et Lepierre en partant du sulfate ferreux (1), mais ces deux sels :

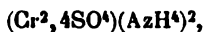


sont attaqués assez promptement par l'eau froide.

M. Recoura (2) a montré l'année dernière que le sulfate vert de chrome peut se combiner avec 1 molécule d'acide sulfurique pour former un véritable acide conjugué, l'acide *chromosulfurique* ($\text{Cr}^2.4\text{SO}^4$) H^2 dans lequel le chrome et l'acide sulfurique sont tous deux dissimulés. Par déshydratation partielle des aluns, il a pu obtenir les sels :



qui présentent les mêmes particularités que l'acide libre, et que pour cette raison il regarde comme des chromosulfates. Enfin, tout récemment (3) il a réussi à préparer les acides chromodisulfurique et chromotrisulfurique. D'après cela, il est probable que le sel hexagonal que j'ai obtenu doit être envisagé comme du chromosulfate d'ammoniaque

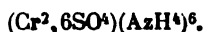


(1) *Comptes rendus*, 1892, t. 114, p. 915.

(2) *Comptes rendus*, 1892, t. 114, p. 477.

(3) *Comptes rendus*, 12 juin 1893.

et le sel cristallisé en aiguilles comme du chromotrisulfate



Mais en raison de l'insolubilité de ces sels, une vérification directe n'est pas possible.

Action du sulfate d'ammoniaque sur l'alun chromico-potassique.

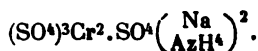
Dans le but d'obtenir des composés correspondants à base de potasse, j'ai fondu de l'alun de chrome ordinaire avec des quantités variables de sulfate d'ammoniaque. De même qu'avec l'alun ammoniacal, il se forme d'abord des aiguilles, puis des tables hexagonales. Les aiguilles qui apparaissent au commencement ont été isolées, lavées et analysées; elles sont insolubles dans l'eau froide et constituées simplement par du chromotrisulfate d'ammoniaque.

En revanche, les cristaux hexagonaux renferment une certaine quantité de potassium, variable d'une opération à l'autre ;

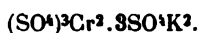
	I.	II.	III.
Résidu fixe ($\text{SO}^4\text{K}^2 + \text{Cr}^2\text{O}^3$)..	33.41	36.15	31.4
AzH ³	5.79	5.4	•

On se trouve donc en présence de mélanges isomorphes de chromosulfate d'ammoniaque et de chromosulfate de potasse. Ces cristaux ne cèdent absolument rien à l'eau bouillante.

Un autre essai fait avec un mélange équimoléculaire de sulfate de chrome et de sulfate de soude a donné des cristaux semblables aux précédents :



Il y a substitution de l'ammonium par une certaine quantité de sodium. Il ne m'a pas été possible d'obtenir le composé potassique hexagonal $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2.\text{SO}^4\text{K}^2$ exempt d'ammoniaque. En fondant par exemple 15 grammes d'alun chromicopotassique avec 60 grammes de sulfate d'ammoniaque et 60 grammes de sulfate de potasse on tombe sur le sel



C'est le *kalisufate de chrome* (1) obtenu par M. Etard, par fusion

(1) *Comptes rendus*, 1877, t. 84, p. 1069.

du sesquichlorure violet avec du bisulfate de potasse. Une analyse de ce sel m'a donné :

	I.	II.	Théorie pour (SO ⁴) ² Cr ² .3(SO ⁴ K ⁺).
Résidu fixe (Cr ² O ³ + 3SO ⁴ K ⁺) ...	73.74	73.83	73.76

Aiguilles vertes feutrées de 0^m,2 de longueur, inattaquables par l'eau; c'est le chromotrisulfate de potasse

En résumé : 1° les chromosulfates alcalins ou aluns de chrome anhydres cristallisent entre eux en toutes proportions, en tables hexagonales ; 2° les chromotrisulfates cristallisent en aiguilles prismatiques ; ils sont probablement aussi isomorphes.

Dans une prochaine communication, je montrerai qu'on peut remplacer dans ces composés l'oxyde de chrome par de l'oxyde de fer ou de l'alumine.

Sulfate rouge de chrome.

On a décrit tantôt sous le nom de sulfate neutre anhydre, tantôt comme un sulfate acide, un sel violet rose à chaud, gris à froid, qui se forme entre autres circonstances lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde de chrome avec un excès d'acide sulfurique concentré. Ce sel a été signalé par divers expérimentateurs : Schrötter, Traube, Kopp et d'autres. Traube l'envisage comme un sulfate acide 2Cr²O³,7SO³. Il a la singulière propriété de paraître gris rosé à la lumière du jour, et vert à la lumière du gaz. Si on l'examine dans un local bien éclairé, il paraît nettement rose ; cette teinte s'efface de plus en plus si on se retire dans une partie plus obscure du laboratoire ; avec moins de lumière enfin la couleur vire franchement au vert.

J'ai observé la production de ce sel en faisant bouillir les chromosulfates d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique. J'ai même mis à profit cette propriété pour les dosages d'ammoniaque ; après traitement à l'acide sulfurique il n'y a plus qu'à déplacer cet alcali par un excès de soude dans l'appareil de Schlœsing. En vue d'analyser ce produit, j'ai fait bouillir 2 grammes de chromosulfate (Cr²,3SO⁴)(AzH⁴)³ avec 30 à 40 centimètres cubes d'acide sulfurique ; au bout de 20 à 30 minutes la transformation est complète. Après refroidissement, l'acide en excès a été enlevé par des lavages à l'eau. A la fin, le produit restant indéfiniment en suspension dans le liquide on a jeté sur filtre et séché à 140°. Dans un deuxième essai, on a, après ébullition avec l'acide laissé déposer plusieurs jours ; l'acide a été décanté, le produit essoré sur plaque poreuse, puis lavé à l'alcool à 90° jusqu'à disparition

de la réaction acide, enfin on a séché comme précédemment. Le lavage s'effectuait rapidement, la poudre se déposant promptement au fond du verre. Un troisième essai a été fait dans des conditions semblables, mais lors des lavages à l'alcool le précipité restait en suspension dans le liquide; on a alors ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, dès lors on a pu effectuer facilement le lavage par décantation, et on a terminé comme précédemment.

Ces trois préparations ont donné à l'analyse :

	I.	II.	III.	Calculé pour	
				(SO ⁴) ² Cr ² .1,5H ² O.	(SO ⁴) ² Cr ² .2H ² O.
Cr ² O ³	36.02	35.75	35.96	36.39	35.6
SO ³	"	57.6	"	57.17	55.9

Les proportions relatives d'oxyde de chrome et d'acide sulfurique correspondent à la composition d'un sulfate neutre; pendant le lavage à l'alcool le sel absorbe donc environ 1,5 molécule d'eau. Le sel hydraté est dichroïque comme le précipité primitif.

(École supérieure de pharmacie de Nancy.)

N° 130. — Action du peroxyde d'azote sur les métaux et sur les oxydes métalliques; par MM. Paul SABATIER et J.-B. SENDERENS.

Dans un mémoire antérieur (*Bull. Soc. chim.*, 1892, t. 7, p. 503), nous avons étudié l'action de l'acide azotique sur les métaux et les oxydes : les oxydes ainsi préparés sont fréquemment moins riches en oxygène que ceux obtenus par l'oxygène libre.

Les propriétés oxydantes du peroxyde d'azote (acide hypoazotique) sont plus actives que celles de l'oxyde azotique, et les produits obtenus dans l'oxydation des métaux et des oxydes inférieurs sont généralement peu différents de ceux que fournit l'oxygène ou l'air.

OXYDES INFÉRIEURS. — L'oxyde manganeux MnO vert jaune, préparé par l'action de l'hydrogène sur le peroxyde, s'oxyde vers 350° dans le peroxyde d'azote en donnant du sesquioxyde (manganèse 0/0, trouvé 69,6, calculé 69,1).

Le sesquioxyde de titane brun noir Ti²O³ est oxydé lentement vers 300° en donnant l'acide titanique blanc TiO².

Le bioxyde de tungstène brun TuO², obtenu par l'action prolongée de l'hydrogène sur l'acide tungstique au rouge sombre, réagit avec incandescence au-dessous de 300°; le produit est semblable

à celui que donne l'air : de l'acide tungstique jaune TuO^3 , mêlé d'un peu d'oxyde bleu Tu^3O^5 .

Le *sesquioxyde de vanadium* Va^3O^3 noir est oxydé de 300° à 400° et transformé totalement en anhydride vanadique Va^2O^5 jaune brun.

L'*oxyde cuivreux* rouge Cu^2O , qui n'était pas altéré par l'oxyde azotique, est transformé à 300° par le peroxyde d'azote en oxyde noir CuO .

MÉTAUX. — Les métaux en limaille ou réduits par l'hydrogène s'oxydent, quand on les chauffe dans le peroxyde d'azote, à peu près comme dans l'air.

L'oxydation commence régulièrement pour le *zinc* dès 300° . Le *magnésium* en limaille ne réagit qu'au rouge sombre, mais fournit alors une combustion vive très énergique. La limaille d'*aluminium* demeure encore à peu près inattaquée à 500° .

Le *plomb* s'oxyde lentement dès 200° et fournit un produit blanc constitué par un nitrate basique.

Le *sodium* ne s'oxyde pas à froid dans le peroxyde d'azote ; à chaud l'oxydation est très lente.

Le *cuivre*, réduit par l'hydrogène, se change à 250° en oxyde noir CuO .

Le *nickel*, le *cobalt*, le *fer* réduits brûlent avec incandescence dès la température ordinaire dans le peroxyde d'azote, où ils se montrent bien plus pyrophoriques que dans l'air. Il se forme ainsi du peroxyde de fer Fe^2O^3 , de l'oxyde noir de cobalt Co^4O^5 (cobalt 0/0, trouvé 74,9, calculé 74,7), du protoxyde de nickel un peu souillé de sesquioxyde.

En opérant à la température ordinaire sur le cuivre réduit, et dans certaines conditions sur le cobalt, le nickel et le fer, on obtient des résultats complètement différents, qui font l'objet du mémoire suivant.

N° 131. — Sur une nouvelle classe de combinaisons : les métaux nitrés; par MM. Paul SABATIER et J.-B. SENDERENS.

Le peroxyde d'azote pur et sec peut se fixer à froid sur certains métaux récemment préparés par la réduction de leurs oxydes, en donnant des composés spéciaux que nous avons appelés *métaux nitrés* (1). Ces formations ont pu être observées pour le cuivre, le cobalt, le nickel et le fer.

1) *Comptes rendus*, t. 115, p. 237, 1892.

I. **CUIVRE NITRÉ.** — Le cuivre, récemment préparé par la réduction de son oxyde au moyen de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, absorbe à froid (de 25 à 30°) les vapeurs de peroxyde d'azote. La matière brunit en donnant un dégagement de chaleur, appréciable au toucher, qui se maintient pendant toute la durée de la fixation. La masse marron ainsi obtenue réagit violemment sur l'eau avec dégagement d'oxyde azotique.

La préparation exige que le peroxyde d'azote soit débarrassé des traces d'acide azotique qu'il peut contenir et qui provient, en particulier, de l'action énergique exercée sur les caoutchoucs de jonction. Cet acide azotique agit sur la combinaison, qu'il détruit peu à peu *avec effervescence* en donnant du nitrate vert. On arrive à l'éliminer complètement en disposant, en avant des nacelles qui contiennent le métal réduit, dans le tube même de réaction, une colonne de litharge bien sèche, suivie d'une colonne d'anhydride phosphorique.

Composition. — Nous avons été conduits à assigner à ce corps la formule Cu^2AzO^2 , qui correspond à la fixation sur le cuivre métallique d'environ 1,000 fois son volume de peroxyde d'azote à 30°. On a dosé séparément le cuivre, l'azote et l'oxygène.

La proportion de cuivre résulte de l'augmentation de poids du cuivre pendant l'absorption du peroxyde d'azote : elle a été déterminée un grand nombre de fois, en faisant varier beaucoup les conditions de température et de pression propre du gaz, qui était appliqué seul ou dilué dans l'azote sec. Cette proportion a toujours été comprise entre 72,6 et 75,8, termes extrêmes, la moyenne étant voisine de 74 0/0.

L'azote et l'oxygène ont été évalués comme il suit. Dans un long tube de verre se trouvent disposés, d'abord le cuivre nitré à analyser, ensuite une longue colonne de cuivre qui a été préalablement, dans le tube même, soigneusement réduit par l'hydrogène, puis refroidi dans l'azote sec sans introduction de traces d'air. Un courant d'acide carbonique absolument pur traverse le tube et se rend sous une éprouvette remplie de potasse caustique qui l'absorbe totalement. Le cuivre étant porté au rouge, on chauffe doucement le cuivre nitré qui dégage tout son azote soit à l'état de vapeur nitreuse, soit à l'état d'oxyde azotique ou d'azote : l'azote total se rend seul dans l'éprouvette, et on peut ainsi faire la mesure directe de son volume.

Quant à l'oxygène, il se trouve en partie retenu sur le résidu chauffé, en partie fixé sur la colonne de cuivre : on le dose aisément en substituant à l'acide carbonique un courant d'hydrogène

sec qui réduit l'oxyde formé. On recueille l'eau dans des appareils desséchants tarés.

On a ainsi obtenu pour un échantillon :

	Trouvé.	Calculé pour Cu^{AzO}_2 .
Cuivre.....	72.7	73.4
Azote.....	7.3	8.1
Oxygène...	19.1	18.5
Total.....	99.1	100.0

Il y a donc un défaut d'azote et, au contraire, un excès d'oxygène et de cuivre. Nous avons pu nous rendre compte que cette perturbation est due à une légère oxydation de la matière qu'il est impossible d'éviter pendant la préparation, où on constate toujours la production corrélatrice d'un peu d'oxyde azotique. Cette oxydation est d'autant plus importante que la température est plus haute et, par conséquent, que l'échauffement dû à la fixation du peroxyde est plus marqué.

Propriétés. — Le cuivre nitré est inaltérable à froid dans l'air sec.

Chauffé dans l'azote pur et sec, il est détruit, surtout au-dessus de 90° , avec dégagement de peroxyde d'azote, mêlé d'un peu d'oxyde azotique et même d'azote, si l'élévation de température est un peu rapide. Il reste du cuivre partiellement oxydé.

Si on chauffe dans un tube de Faraday, la même destruction a lieu, et le peroxyde d'azote mis en liberté peut être liquéfié dans la branche refroidie : la réabsorption a lieu de nouveau *en partie* par le métal non oxydé.

L'eau réagit violemment sur le cuivre nitré : il se dégage de l'oxyde azotique pur (entièrement absorbable par le sulfate ferreux) ; on a une dissolution verte d'azotate et d'azotite cuivriques et un résidu de cuivre métallique pur.

L'air humide donne lieu à une apparition immédiate de vapeurs nitreuses, en même temps que la masse verdit.

L'hydrogène n'agit pas à froid ; mais si, dans un courant rapide de ce gaz, on élève vivement la température vers 180° , on observe une production abondante de nitrite d'ammoniaque et surtout d'ammoniaque libre.

L'oxyde de carbone est sans action à froid ; chauffé progressivement, le cuivre nitré y dégage son peroxyde et laisse finalement un résidu de cuivre réduit pur.

L'anhydride sulfureux n'exerce sur le composé aucune action spéciale, mais agit seulement sur les produits de sa destruction.

par la chaleur. Il donne avec le peroxyde d'azote dégagé le composé volatil connu qui se dépose en cristaux sur les parois froides du tube. Il reste un résidu de cuivre partiellement oxydé contenant un peu de sulfate cuivrique anhydre.

Le *chlore* ne se comporte guère autrement qu'avec le cuivre réduit : la matière chauffée dégage du peroxyde d'azote et brûle vers 200° en donnant un mélange fondu des chlorures cuivreux et cuivrique.

Le *gaz ammoniac* sec agit immédiatement à froid : on aperçoit d'abord des fumées blanches d'azotite et d'azotate et de la vapeur d'eau ; puis soudain la masse devient incandescente en donnant beaucoup d'eau et des sels ammoniacaux. Il reste un résidu de cuivre mêlé d'oxyde ammoniacal, mais ne contenant pas d'azoture.

L'*hydrogène sulfuré* réagit dès la température ordinaire avec dégagement de chaleur : il y a formation d'eau et de soufre, et finalement il demeure du sulfure cuivreux bleu vif.

L'examen de ces diverses réactions nous montre que tout se passe comme si le peroxyde d'azote se trouvant seulement juxtaposé au cuivre, chacun agissait pour son propre compte. Cette neutralité de propriétés chimiques doit être rapprochée de celle des métaux carbonyles obtenus à partir du fer et du nickel. Il en résulte que le cuivre nitré pourra, dans un grand nombre de cas, être substitué au peroxyde d'azote dans les réactions de ce dernier corps, dont l'activité pourra être ainsi utilisée d'une façon plus régulière.

II. COBALT NITRÉ. — Le cobalt, réduit de son oxyde par l'hydrogène au-dessous du rouge, est difficilement pyrophorique à l'air ; au contraire, il brûle vivement à froid dans le peroxyde d'azote. Nous avons pensé que la raison en était dans une fixation initiale de peroxyde d'azote, grâce à laquelle la température s'élevait assez pour permettre l'inflammation de la masse. Nous avons pu, en effet, éviter cette inflammation en diluant convenablement les vapeurs de peroxyde dans un courant d'azote pur et sec. On observe une réaction absolument parallèle à celle que donne le cuivre : on constate un dégagement de chaleur qui dure tant que le gaz est absorbé. Quand il a cessé, le *cobalt nitré* reste sous forme d'une poudre noire qui correspond à la formule Co^2AzO^2 .

	Calculé.	Trouvé.
Cobalt 0/0	71.9	71.6

Il est indispensable d'opérer la réduction dans le tube même où doit avoir lieu la nitration, afin d'empêcher l'oxydation du métal

réduit qui, même très légère, s'opposerait à l'absorption du peroxyde d'azote.

Il convient aussi de réduire à la plus basse température possible : le métal réduit au rouge vif ne fixe que très lentement le gaz hypoazotique.

L'action de l'eau sur le cobalt nitré est très vive, mais donne moins d'oxyde azotique que sur le cuivre nitré : on obtient une dissolution rose de nitrate de cobalt renfermant très peu de nitrite. Il y a en même temps précipitation d'une certaine quantité de nitrite basique vert bleuâtre insoluble, qui se trouve mélangé à du cobalt métallique.

Le cobalt nitré, légèrement chauffé dans un courant d'azote, dégage d'abord un peu de vapeurs nitreuses, puis presque aussitôt déflagre avec un éclat extraordinaire, en laissant un résidu constitué par du cobalt métallique oxydé partiellement. La même déflagration explosive a lieu si, à la fin de la préparation, on cesse de diluer avec l'azote le gaz hypoazotique. Mélangé à une matière combustible, il donne une explosion (1).

III. NICKEL NITRÉ. — Le nickel, réduit de son oxyde par l'hydrogène à basse température, brûle vivement à froid dans le peroxyde d'azote. Si on dilue ce gaz dans un *grand* excès d'azote pur et sec, on peut éviter cette combustion et obtenir une fixation régulière du gaz hypoazotique. Mais cette fixation est toujours accompagnée d'une oxydation partielle du métal ; le produit obtenu ne possède pas une composition constante, la dose de peroxyde fixé variant selon la rapidité de l'absorption. Nous n'avons pu obtenir de matière renfermant plus de 20,2 de peroxyde d'azote 0/0 (la formule Ni^2AzO^2 exigerait 28,1).

Les corps décrits plus haut nous autorisent à considérer ces matières variables comme des mélanges de nickel nitré Ni^2AzO^2 et d'oxyde NiO .

Les propriétés du nickel nitré sont semblables à celles du cobalt nitré : c'est une matière noire qui réagit sur l'eau avec dégagement d'oxyde azotique et qui, chauffée dans un courant de gaz inerte, déflagre vivement.

Nous n'avons eu, contrairement à notre attente, aucune réaction spéciale de l'oxyde de carbone sur le nickel nitré.

IV. FER NITRÉ. — Le fer nitré est encore beaucoup plus difficile

(1) Un peu de cobalt nitré enfermé dans du papier et introduit dans un peu d'eau placé au sommet d'une éprouvette pleine de mercure, a donné lieu à une explosion assez violente.

à produire. Le peroxyde d'azote, dilué dans un grand volume d'azote, est absorbé par le fer réduit ; mais dès que cette fixation est devenue quelque peu notable, l'adduction d'une quantité nouvelle de peroxyde d'azote a toujours amené la déflagration intense du système. Cette déflagration, ayant lieu dans un gaz très pauvre en peroxyde d'azote, ne pouvait être due qu'au peroxyde déjà emmagasiné. Jusqu'à présent il nous a été impossible de l'éviter et d'obtenir le *fer nitré* dans des conditions normales : nous pouvons seulement affirmer que le corps existe.

N° 122. — Observations polarimétriques ;
par M. J.-A. LE BEL.

Dans une récente communication, M. Guye a fait les deux observations suivantes : 1° La loi des changements de signe n'est pas une conséquence nécessaire de celle du carbone asymétrique ; 2° Le principe fondamental sur lequel repose la loi des changements de signe est lui-même indépendant des hypothèses sur la constitution des corps saturés qui ont servi à le traduire en une formule pratique.

Le premier point est évident, puisque les lois du carbone asymétrique n'exigent qu'une chose, c'est que l'action exercée par un groupe d'atomes varie quand sa composition change, tandis que la loi de M. Guye repose sur l'hypothèse que cette action est proportionnelle à la masse.

Le second point mérite d'être analysé de plus près : il ne suffit pas de savoir que l'action d'un groupe d'atomes est proportionnelle à leur masse pour arriver à la règle pratique des changements de sens, car cette action optique dépend aussi de la position des atomes, et il était forcé que l'auteur eût recours aux hypothèses qui ont été faites sur la forme géométrique des molécules ; il est donc incontestable que si ces hypothèses sont en défaut, la formule qu'elles ont fourni le sera également, sans qu'on ait le droit de conclure à l'inexactitude du principe fondamental. Ces hypothèses sont les suivantes :

1° Les centres de gravité des radicaux unis au carbone saturé sont situés sur les droites qui joignent les sommets d'un tétraèdre à son centre qui est occupé par le carbone ;

2° Ces radicaux sont mobiles autour de ces droites.

I. — En ce qui concerne la régularité du tétraèdre, je me permettrai de rappeler que, dès 1874, j'ai établi mes raisonnements en dehors de cette hypothèse et que de nouveau, en 1890, j'ai insisté sur le fait que les lois du carbone asymétrique n'exigent

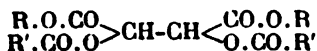
aucunement la régularité du tétraèdre (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 3, p. 788). Non seulement, je ne pense pas qu'une molécule où le carbone est uni à quatre atomes identiques telle que CBr_4 ait forcément la forme d'un tétraèdre régulier, mais j'admets qu'à chaque substitution les atomes ou radicaux unis au carbone, tout en conservant l'ordre dans lequel ils étaient primitivement rangés, adoptent une nouvelle forme d'équilibre qui pourra être assez différente de la première et j'ai montré que ce phénomène se traduit par un changement radical dans la forme cristalline. Pour me servir d'une comparaison classique, si, dans un édifice, on remplace une pierre fondamentale par une autre trop petite ou trop grande, les matériaux subiront un tassement, tout en conservant leur ordre relatif. Partant de ces idées, il est fort admissible qu'après l'introduction d'un atome de chlore, certaines molécules actives se conduisent au point de vue optique tout différemment qu'avant.

II. — La mobilité des radicaux (hypothèse restrictive) n'est pas non plus une condition nécessaire aux lois du carbone asymétrique, car si quatre radicaux unis au carbone sont différents, mobiles ou non, ils constituent un édifice dissymétrique et, de plus, si deux d'entre eux deviennent égaux, il suffit qu'ils soient symétriques pour produire le même effet optique, or on peut concevoir que cette symétrie existe même dans des radicaux immobiles. M. Wislicenus a d'ailleurs contesté depuis longtemps la mobilité des radicaux auxquels il substitue la théorie de la position la plus favorisée. Il est bon de remarquer que l'attraction des atomes n'est pas la seule cause qui puisse immobiliser les radicaux, il doit arriver aussi que lorsque ceux-ci deviennent très grands, ils se caleront les uns les autres.

Ces deux causes que nous pouvons difficilement distinguer concourront à produire quelques anomalies.

Jusqu'à présent les séries bien étudiées se bornaient aux dérivés amyliques et tartriques. Dans les premières un seul radical est variable, de sorte que tous les dérivés deviennent dextrogyres conformément à la loi; les deux seuls changements de signe connus appartiennent au cas douteux où les radicaux sont presque égaux.

Au contraire, dans les éthers tartriques qui ont la forme :



on peut faire varier R et R', aussi a-t-on pu produire beaucoup de

changements de sens qui ont correspondu exactement à la théorie. Néanmoins, il est bon de remarquer que les radicaux qu'on compare renferment le même nombre d'atomes d'oxygène et sous les formes voisines $-O\cdot CO\cdot$ ou $\cdot CO\cdot O\cdot$; or ces branches doivent avoir sensiblement la même longueur, de sorte que ce que l'on compare uniquement, ce sont les radicaux hydrocarbonés R et R' agissant sur des bras de levier à peu près égaux. Ici la formule qui consiste à supposer les masses concentrées aux sommets du tétraèdre, et la formule véritable et seule rationnelle qui consiste à comparer le produit des masses par le bras de levier donnent le même résultat, il ne saurait en être de même lorsque des radicaux hydrocarbonés sont mis en balance avec des atomes haloïdes ou des radicaux oxygénés comme cela a lieu dans les exemples qui vont suivre. La plupart des anomalies apparentes disparaissent si l'on admet que les bras de levier interviennent, il n'y a donc pas lieu jusqu'à présent de rejeter le principe de la proportionnalité admis par M. Guye, il semble, au contraire, acquis que, dans une même série, l'action optique augmente avec la masse.

Butanol-(2)-méthylpropylcarbinol. — Ce corps a été préparé par l'hydrogénation de la cétone mixte provenant de la distillation de l'acétopropionate de chaux. Le rendement est assez bon. Il est nécessaire de réduire entièrement la cétone qui est très antiseptique, ce qu'on peut constater par le bisulfite; on a cultivé des moisissures et obtenu un alcool tournant de $-38'$ p. 22.

Le chlorure fait par $PhCl^5$ était faiblement dextrogyre.

L'iodure tournait de $+18'$ p. 10.

La butyrine obtenue par l'action du chlorure de butyryle bouillait de 150 à 155° et avait un pouvoir de $-30'$ p. 10.

Chlorhydrines tartriques. — A cette série correspondent les chlorhydrines obtenues par la réaction de $PhCl^5$ sur le tartrate d'éthyle dextrogyre. Le rendement est du reste très mauvais, la matière est fractionnée plusieurs fois dans le vide et se divise en fractions passant de 95° jusqu'au point d'ébullition du tartrate d'éthyle. Les premières parties contenaient 30,2 0/0 de chlore (la dichlorhydrine exige 29,2), elles tournaient de $-6'$ p. 10; on peut supposer que ce faible pouvoir est dû à un reste de monochlorhydrine.

Les parties intermédiaires n'ont pas fourni de maximum accusé parce qu'on n'avait pas assez de matière pour faire un bon fractionnement, cependant le pouvoir du corps intermédiaire qui est lévogyre $-58'$ p. 10 ne peut être dû au tartrate d'éthyle qui est dextrogyre, ni à la bichlorhydrine dont le pouvoir est presque

nul; il faut donc bien admettre que la monochlorhydrine a changé de sens; ici il semble que les liaisons aient cessé d'être mobiles ainsi que je l'ai déjà indiqué.

Pentanol-(2)-méthylpropylcarbinol. — Il a été préparé comme le précédent par l'hydrogénation de la méthylpropylcétone. Comme le rendement n'est pas très bon, j'ai modifié la méthode de M. Friedel, sur son conseil, en faisant agir le sodium sur l'acétone additionnée d'alcool, ce qui lui permet de dissoudre une plus forte proportion d'eau. On obtient ainsi la moitié du rendement théorique, tandis que sans alcool on n'obtenait que le quart.

La culture avec le *penicillum* a donné un alcool — 5°, 42' p. 10 avec des moisissures grises très commodes à cause de leur grande résistance aux antiseptiques, on n'a eu que — 1°, 2' p. 10, l'*aspergillus niger* fonctionne également assez mal.

Le premier alcool a été transformé en chlorhydrine par PhCl_2 , réaction qui est à rejeter à cause de sa violence et des grandes pertes qu'elle occasionne; d'un autre côté, si on l'étend, on risque de ne pas attaquer le pentanol; on a obtenu néanmoins un chlorure marquant + 8°, 30' p. 5. La fraction marquant — 1°, 2' a été saturée par HCl et chauffée en vase clos à 100°, le rendement est excellent et le produit marquait + 1°, 26' p. 5. On remarquera que le coefficient de transformation est à peu près le même, de sorte qu'il n'y a eu de racémisation sensible dans aucune des deux préparations; cette conclusion ne saurait être étendue aux autres dérivés des alcools secondaires, mais leur pouvoir semble néanmoins assez stable.

L'iodure, par Ph et I , marquait + 1°, 8' p. 10.

L'acétine, par CH_3COCl , ébull. 120-127°, marque — 3°, 35' p.

La propine, ébull. 140-150°, marque — 6°, 28' p. 10.

La butyrine normale, 165-170°, marque — 5°, 58' p. 10.

Ces corps dérivent du pentanol — 5°, 42' p. 10, avec un échantillon qui n'avait que — 15' p. 10, on a fait la chloracétine, distillant à 111° à la trompe et marquant — 24' p. 10.

Hexol-(3)-éthylpropylcarbinol. — Ce corps déjà décrit a été préparé en collaboration avec M. A. Combes par l'hydrogénation de l'éthylpropylcétone. L'alcool marquait + 6' p. 10, la chlorhydrine — 7' p. 5 et l'iodhydrine — 5' p. 10 (ceci rectifie une erreur qui s'était glissée dans notre communication antérieure).

Heptanol-(2)-méthylamylcarbinol. — La cétone mixte provenait de la distillation du mélange d'acétate et de caproate de chaux. L'acide caproïque normal provenait des parties supérieures de l'acide butyrique de fermentation. Le rendement en cétone a été

bon, mais pendant l'hydrogénation, faite sans addition d'alcool, le sodium a réagi avec violence et le rendement a été très faible, il y aurait lieu d'ajouter au moins une partie égale d'alcool. La culture a été faite avec 1,5 0/00 d'heptanol; la présence d'un petit excès d'acide n'a pas pu empêcher le développement d'une bactérie qui prenait le dessus sur les moisissures, on a alors enlevé ces dernières au tamis fin et ajouté du carbonate de chaux, ce qui a permis de cultiver la bactérie seule, elle a produit un effet inverse de celui des moisissures et fourni un alcool droit : $1^{\circ}, 9'$ p. 22, ébullition 155° .

La chlorhydrine (par HCl à 100°) tourne de $-1^{\circ}, 33'$ p. 10, et l'acétine (par $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{Cl}$) de $+21'$ p. 10.

Éthers lactiques. — Le lactate de zinc actif a été transformé par l'hydrogène sulfuré en acide lactique qui a été concentré au bain-marie, mis à digérer avec de l'alcool méthylique et placé pendant une quinzaine de jours au-dessus de fragments de chaux vive sous une cloche. L'éther était formé et distillait dans le vide à $140-145^{\circ}$, il avait un pouvoir de $-8^{\circ}, 30'$ p. 10.

L'acétine, bouillant vers 160° , tournait de $-25^{\circ}, 25'$ p. 5.

La butyrine, bouillant vers 185° , tournait de $-18^{\circ}, 6'$ p. 5.

Jusqu'à présent, il y a parallélisme avec les méthylcarbinols, je me propose de continuer la série.

Dérivés du propylglycol. — Le glycol provenait de la distillation du glycérate monosodique. Avec les bactéries provenant du ferment butylique de Fitz, on obtenait un glycol lévogyre assez actif; ne possédant plus ce ferment, j'ai dû employer des bactéries de fromage qui n'ont fourni que $-1^{\circ}, 57'$ p. 22; quant aux moisissures, elles donnent de très mauvais résultats. J'ai aussi eu une culture de bactéries qui a donné du glycol dextrogyre $+20'$ p. 10. La facilité avec laquelle des cultures donnent tantôt du corps droit, tantôt du gauche, prouve que dans une recherche qui aurait pour but de savoir si un corps est susceptible de pouvoir rotatoire, il ne faudrait se servir que des espèces pures.

Le glycol $-1^{\circ}, 57'$ p. 22 a fourni la diacétine $-8'$ p. 22, la monochlorhydrine $-53'$ p. 22, la dichlorhydrine $-23'$ p. 10, et la chlorobromhydrine $\text{CH}^3\text{-HCBBr-CH}^2\text{Cl}$ $-38'$ p. 10.

La chloro-(1)-acétine-(2) bout vers 148° et tourne de $+1^{\circ}, 18'$ p. 22.

La chloro-(1)-chloracétine-(2) $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO}^2)\text{-CH}^2\text{Cl}$ bout à $196-201^{\circ}$ et tourne de $+49'$ p. 10.

La chlorobutyryne bout vers 180° et tourne de $+27'$ p. 10.

En chauffant le glycol avec 1 molécule d'acide acétique, on obtient la monocétine primaire qui a été traitée par le chloruré de

butyryle et fractionnée. Les parties supérieures renfermant l'acéto-butyrine et de la butyrine restaient lévogyres, comme on n'a pas pu isoler les fractions, il y a lieu de faire des réserves.

REMARQUE. — On voit que tant qu'il n'y a pas de chlore, l'OH secondaire du propylglycol se comporte comme celui des alcools secondaires, mais dans la monochlorhydrine, ce sont les éthers gras qui changent de sens et, tandis que la bichlorhydrine et la chlorobromhydrine restent gauches, nous avons là un exemple des changements profonds que le chlore peut produire quand il est dans le voisinage du carbone asymétrique. On remarquera aussi que le chlore de l'acide chloracétique ne produit aucune anomalie.

Éther isobutylamylique. — M. Colson a signalé récemment que ce corps devient lévogyre à -40° ; comme les autres éthers amyliques restent dextrogyres, j'ai supposé que la matière sur laquelle cette observation avait été faite renfermait de l'alcool amylique. M. Guye avait, en effet, signalé dans sa thèse la difficulté extrême qu'on éprouve à enlever les dernières traces de cet alcool et il a dû dissoudre l'éther dans l'acide sulfurique pour les enlever.

Pour éviter cette opération qui est accompagnée d'une perte fâcheuse de matière et de pouvoir rotatoire, j'ai préparé l'éther mixte en faisant réagir le chlorure d'amylo actif sur l'alcool isobutylitique sodé. L'alcool en excès se sépare mieux par fractionnement et, de plus, les traces qui restent ne peuvent troubler les observations puisqu'elles sont inactives. Cette méthode est par là préférable à celle qui consiste à faire réagir l'alcool amylique sodé sur l'iodure d'isobutyle. On a constaté que l'éther mixte se dissout entièrement dans l'acide sulfurique et, par conséquent, ne renferme plus de chlorure d'amylo, il bouillait à $146-148^{\circ}$.

Les pouvoirs observés sur une colonne de 20 centimètres sont :

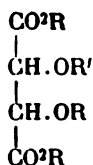
A 65°	+1°48'
A 17°	+1,15
A -32°	+0,48
A -42°	-0,34

J'ai observé de plus qu'une contraction plus forte du liquide a lieu dans le même intervalle de température où le pouvoir rotatoire varie. Il est donc possible, ainsi que l'a supposé M. Friedel, qu'il y ait polymérisation et il n'y aurait aucune objection théorique à la production d'un changement de signe, mais le phénomène ne se produit pas, du moins dans les limites indiquées. Quant à l'alcool amylique, son pouvoir reste sensiblement constant, il est donc certain qu'un mélange d'éther faiblement dextrogyre et d'un peu

d'alcool lévogyre se conduirait à -40° exactement comme le liquide de M. Colson qui marquait seulement -13° p. 20 à 15°. L'explication de ce changement de signe par la présence d'un corps actif étranger avait déjà été donnée par M. Aignan (*C. R.*, t. 116, p. 725).

N° 122. — Influence des dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques; par M. P. FREUNDLER.

Dans une précédente communication, j'ai séparé un certain nombre de dissolvants en deux groupes, selon qu'ils modifient ou non le pouvoir rotatoire des éthers tartriques du type



R' représentant un radical acétyle, propionyle, valéryle normal, etc., R un groupe méthyle, éthyle, etc. Je rappelle que d'une part l'acétone et l'alcool absolu ou à 93 0/0 n'altéraient pas le pouvoir spécifique de l'éther, tandis que les dissolvants chlorés tels que CCl^3H , CCl^4 et le benzène le diminuaient notablement. Dans la série du diacétyltartrate, cette diminution était à peu près constante, voisine de 10° sur $[\alpha]_D$.

Cette diminution se produit également dans d'autres dissolvants chlorés, mais aussi avec une intensité variable. J'ai fait une série de mesures avec les diacétyl, dipropionyl, divaléryltartrates de propyle normal, et surtout avec le dibutyryle tartrate, lequel devrait être inactif, deux des masses étant égales. Ce sont ces derniers chiffres seuls que je donne dans le tableau suivant. J'ai choisi la série propylique parce que celle-ci semble faire exception à la loi de Guye.

Solutions.

Éther liquide.....	$[\alpha]_D + 5^{\circ}8$
Alcool absolu	+ 6,3
Acétone.....	+ 7,1
Éther sulfurique.....	+ 4,5
Butyrone.....	+ 3,8
Ligroïne.....	+ 2,6
Benzène.....	- 1,4
Toluène.....	+ 0,5

Dissolvants chlorés.

Bromure d'éthylène.....	$[\alpha]_D + 5,4$
— d'éthylène bromé.....	$+ 1,0$
— de propyle.....	$+ 2,4$
— de méthylène.....	$+ 2,5$
Bromoforme.....	$- 4,2$
Sulfure de carbone.....	$+ 28,5$

Dissolvants bromés.

Chlorure d'éthylène.....	$+ 3,1$
— d'éthylidène.....	$+ 2,9$
— d'éthylidène chloré.....	$+ 2,3$
— de méthylène.....	$+ 2,6$
Chloroforme.....	$- 0,1$
Tétrachlorure de carbone.....	$+ 0,4$

La concentration constante était de 1^{er},1 dans 20 centimètres cubes; les mesures ont été faites sur un tube de 20 centimètres, entre 23° et 29° centigrades.

Avec d'autres éthers on obtient une série de chiffres rigoureusement parallèle, ce qui prouve leur exactitude. Pour le moment, j'en tirerai les règles générales suivantes :

1° Les dissolvants chlorés et bromés abaissent tous le pouvoir rotatoire, ainsi que le benzène et le toluène ;

2° Cet abaissement croît avec le nombre d'atomes de Cl rattachés au même carbone, mais il y a pour le chloroforme un maximum que j'ai retrouvé dans tous les cas que j'ai étudiés.

L'action des dissolvants chlorés est donc assez uniforme et doit être produite par une même cause.

La loi de Biot, qui dit que le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ est indépendant du dissolvant a été considérée par MM. Ouchenam, Landolt et d'autres auteurs comme une exception justifiée seulement dans le cas des sucres. Ces savants avaient opposé à cette loi, entre autres, le cas des essences de térébenthine. Dernièrement, M. Aignan, professeur à Mont-de-Marsan, a réfuté dans sa thèse de doctorat bon nombre de leurs objections, et il a prouvé l'exactitude de la loi de Biot lorsqu'il n'y a pas réaction entre le corps dissous et le dissolvant. M. Aignan insiste sur le fait que dans le cas où une combinaison moléculaire est susceptible d'exister, celle-ci se dissocie suivant la dilution dans un sens ou dans l'autre ; la courbe représentative de $[\alpha]_D$ présente alors un point anguleux correspondant à la dilution pour laquelle se trouve dans la solution la quantité maximum de la combinaison.

Or, j'ai obtenu dans le chloroforme, pour des concentrations variant de 1 à 50 0/0, une courbe correspondant tout à fait à celle de M. Aignan.

Pour voir si j'avais réellement affaire à des combinaisons moléculaires, j'ai fait des mesures sur le même éther à deux températures bien différentes à 20° et à 100°. Je me suis servi d'un polarimètre à double enveloppe où circulait un courant de vapeur. Comme dissolvant je n'ai pu prendre que le bromoforme et le bromure d'éthylène bromé, néanmoins les résultats ont concordé suffisamment pour me faire repousser l'hypothèse d'une combinaison.

Le dibutyryltartrate de propyle m'a fourni les chiffres suivants :

	Δ 20°.	Δ 100°.	$[\alpha]_D$.	Concentration.
$C^*H^*Br^2$	$\alpha = +4' p^{\circ} 20^m$	$\alpha = +8'$	$+4^{\circ}$	1 ^{re} , 6 dans 20 ^m
$CHBr^2$	$\alpha = -40' p^{\circ} 20^m$	$\alpha = -42'$	$-4^{\circ}, 2$	1 ^{re} , 6 dans 25 ^m

J'ai démontré précédemment par plusieurs exemples que la température fait croître positivement le pouvoir rotatoire des éthers tartriques. Elle ne peut que détruire partiellement ou totalement la combinaison moléculaire s'il s'en est formé une ; et ces deux actions concorderaient pour donner à 100° un chiffre beaucoup plus fort qu'à 20°. Au lieu de cela, le chiffre ne change pas sensiblement. C'est là une grave objection à l'hypothèse d'une combinaison moléculaire avec le dissolvant, comme aussi d'une polymérisation partielle ou totale de l'éther, ce que l'on aurait pu supposer par analogie avec ce qui se passe pour l'acide tartrique en solution.

La cryoscopie a confirmé ces résultats. L'acide acétique agissant certainement sur les éthers tartriques pour les décomposer, je n'ai pu employer que le benzène (constante cryoscopique 49) et le bromure d'éthylène (constante 119) qui se solidifie à $+9^{\circ}, 3$. Ce dernier n'influence presque pas le pouvoir rotatoire de l'éther. Son action était donc identique à celle de l'alcool et de l'acétone, et je pouvais m'en servir pour connaître l'état réel de la molécule dissoute. Je me propose de faire les mêmes expériences avec le bromoforme quand j'en aurai la constante cryoscopique. Voici dans le benzène et le bromure d'éthylène les valeurs des pouvoirs rotatoires et des poids moléculaires des éthers de la série propylique.

	Dipropionyl- tartrate.	Dibutyryl- tartrate.	Divaléryl- tartrate.	Dicaproyl- tartrate.
Éther liquide $[\alpha]_D$	+ 7°, 9	+ 5°, 8	+ 6°, 6	+ 3°, 0
Poids moléculaire vrai....	316	384	302	430
Benzène $[\alpha]_D$	+ 1°, 2	+ 2°, 8	— 1°, 4	+ 1°, 1
Poids moléculaire.....	300	304	219	347
Bromure d'éthylène $[\alpha]_D$..	+ 7°, 2	+ 5°, 4	+ 3°, 5	+ 2°, 6
Poids moléculaire.....	334	36.	250	430

Ainsi, dans le bromure d'éthylène la molécule reste sensiblement inaltérée, et le pouvoir rotatoire n'a pas diminué, sauf dans le cas du divaléryltartrate de propyle sur lequel je vais revenir. Donc les éthers liquides ont une molécule simple, ils la conservent dans le bromure d'éthylène et probablement aussi dans l'alcool, l'acétone, l'éther, et en général les dissolvants qui n'altèrent pas le pouvoir spécifique.

Dans le benzène, au contraire, la molécule perd une notable partie de son poids et cette perte croît avec la masse des radicaux acides, sauf toujours pour le divaléryle tartrate. De plus, la loi de variation de poids moléculaires est analogue à celle des pouvoirs rotatoires.

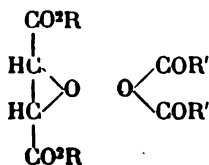
Je vais essayer de résoudre le problème en me servant de la loi du produit d'asymétrie, dont les conséquences sont ici d'accord avec les résultats d'expérience. Voici d'abord mes données :

La cryoscopie indique une diminution du poids moléculaire dans la solution. Or, si j'évapore celle-ci je retrouve mon éther absolument pur, distillant de nouveau intégralement. Il ne peut donc y avoir qu'une dissociation avec scission provisoire des chaînes alcooliques ou acides. Je remarque d'autre part que la diminution du poids moléculaire est plus considérable à mesure que le poids des radicaux acides augmente. De plus, dans toutes leurs réactions, les éthers de ce type montrent que les radicaux acides sont fixés moins solidement que les groupes alcooliques. Enfin, si l'on fait le calcul, on voit que le départ du propyle est loin d'être suffisant pour faire tomber le poids moléculaire de 400 à 220 comme c'est le cas pour le divaléryltartrate de propyle.

Ce sont donc les radicaux acides qui se séparent, et il n'y a qu'une manière plausible d'expliquer le phénomène, en tenant compte du fait que si l'on décharge simplement les oxhydryles de

l'acide tartrique droit, le pouvoir doit remonter vers la droite. Je rappelle que les chaînes fermées en position γ et *a fortiori* celles en β et en α sont soumises à une tension de plus en plus forte. Le cas des anhydrides diacétyl, dibenzoyl, diphénylacétyltartriques, etc., a montré que les tensions pouvaient remplir, vis-à-vis du centre de gravité du tétraèdre asymétrique, le rôle de masses souvent très lourdes.

Il faut donc admettre la formation d'une chaîne fermée, avec départ d'une molécule d'anhydride



cela explique à la fois la diminution du poids moléculaire et le changement vers la gauche du pouvoir rotatoire. Cette dissociation peut du reste être totale ou partielle, suivant le dissolvant. Elle semble être totale pour le divaléryltartrate de propyle dans le benzène. Je n'ai pas, il est vrai, de preuves directes à l'appui de cette hypothèse, mais je vais montrer brièvement que les conséquences qu'on en peut tirer sont d'accord avec l'expérience.

Si cette dissociation existe, elle sera plus ou moins avancée suivant le dissolvant, mais elle aura toujours lieu dans le même sens; le pouvoir rotatoire devra toujours être moins dextrogyre que celui de l'éther liquide. C'est ce qu'on peut vérifier si l'un se rapporte aux chiffres que j'ai donnés plus haut.

Pour un même dissolvant et une même dilution, on peut admettre, avec une grande approximation, que la dissociation (du moins lorsqu'elle est presque totale comme dans le benzène et le chloroforme), doit se faire également quel que soit le groupement acide, (dont le poids varie du reste d'une très petite quantité par rapport à la masse totale lorsqu'on ajoute un CH^2). Alors tous les dissolvants donnent le même chiffre.

En outre, avec tous les éthers d'une même série éthylique, propylique, etc., on doit avoir dans le cas d'une action totale un pouvoir rotatoire et un poids moléculaire sinon constants, du moins oscillant autour d'une valeur moyenne. C'est ce qu'on trouve en effet :

TABEAU

Ethers propyliques.

	Diacétyl- tartrate.	Dipropionyl- tartrate.	Dibutyryl- tartrate.	Divaléryl- tartrate.	Dicaproyl- tartrate.
Benzène $[\alpha]_D$	+ 1°, 2	+ 2°, 8	- 1°, 4	+ 1°, 1	- 2°, 1
Chloroforme.....	+ 1°, 2	+ 2°, 1	- 0°, 1	+ 0°, 8	"

Si au contraire on prend une série où le groupement acide est toujours le même, on doit, comme le montrent les chiffres suivants, trouver une diminution sensiblement constante du pouvoir rotatoire.

	DIACÉTYLTARTRATE		
	d'éthyle.	de propyle n.	de butyle n.
Éther liquide.....	+ 1°, 0	+ 10°, 0	+ 8°, 0
Chloroforme.....	- 10°, 9	+ 1°, 2	- 2°, 2
Benzène.....	- 10°, 3	+ 1°, 2	- 2°, 2
Différence.....	9°, 4	8°, 8	10°, 2

Dans la série des dipropionyltartrates, cette différence devient 6° environ. En troisième lieu, j'ai montré qu'en solution chloroformique, à mesure que la dilution diminue, le pouvoir rotatoire se rapproche de celui de l'éther liquide que j'appellerai dorénavant pouvoir normal. En effet, la dissociation doit bien être proportionnelle à la dilution, quand celle-ci n'est pas trop grande.

Enfin, la chaleur ne peut qu'augmenter la dissociation. Si, en réalité les chiffres varient peu entre 20 et 100°, c'est que cette action est contre-balancée par le fait général qu'une élévation de température rend la molécule tartrique plus dextrogyre.

Les conséquences de l'hypothèse d'une dissociation avec chaîne fermée, sont donc bien vérifiées par l'expérience. J'ai voulu voir si dans le cas du tartrate de propyle neutre où les radicaux acides manquent, j'obtiendrais sans diminution notable du poids moléculaire, une élimination d'eau analogue ce qui aurait encore fait passer à gauche le pouvoir rotatoire. Mais, dans ce cas, l'éther tar-

trique se combine au benzène, le pouvoir augmente vers la droite, le poids moléculaire cryoscopique est presque doublé, et j'ai même obtenu sur les parois du vase de l'appareil de Raoult un dépôt de petits cristaux en aiguilles, maclés en croix, mais très petits et en trop petite quantité pour pouvoir les étudier. Ils sont solubles dans l'éther et cristallisent par évaporation de la solution.

Le tartrate de propyle, ne se solidifie pas à -30° .

Du reste les pouvoirs optiques et les mesures cryoscopiques des tartrates neutres sont tout à fait différents de ceux des éthers tétrasubstitués : je les publierai plus tard, n'ayant pas encore assez de résultats.

En résumé, et c'est sur ce fait que j'insiste, tous les dissolvants (sauf le sulfure de carbone) ont une action de même sens sur la molécule chimique des éthers tartriques tétrasubstitués. Le parallélisme est parfait. Lorsque la dissociation est partielle, comme c'est le cas le plus fréquent, la courbe de variation du pouvoir rotatoire dans une même série n'est que déplacée; aussi, malgré les erreurs de mesure possibles avec un si faible écart des divers chiffres, peut-on conclure que lorsqu'on charge de plus en plus un sommet du tétraèdre de l'acide tartrique, la variation du pouvoir rotatoire obéit assez bien à la loi de Guye; elle y obéit tout à fait, dans le cas où la loi de Biot est exacte, c'est-à-dire quand le dissolvant n'a aucune action sur les corps dissous. Les chiffres donnés par les solutions benzéniques et chloroformiques sont les plus mauvais.

J'ajouterai que cette dissociation semble dépendre aussi de la constitution des chaînes attachées au carbone asymétrique. Mais alors il se produit simultanément des anomalies dans le pouvoir rotatoire et dans les données cryoscopiques. C'est le cas du divaléryltartrate de propyle dont le poids moléculaire est considérablement diminué, de même que $[\alpha]_D$. Il y a lieu de lui supposer une constitution spéciale, et on comprend qu'il échappe à la loi de Guye. C'est la seule exception de la série.

J'ai donc démontré que, dans le cas des éthers tartriques tétrasubstitués, la loi de Biot se confirme, les variations des pouvoirs rotatoires fournis par certains dissolvants étant dues à une dissociation. On pourra se servir des chiffres donnés par les solutions alcooliques, acétoniques, ou effectuées dans le bromure d'éthylène pour étudier ces variations. Pour ce dernier, il sera toujours bon néanmoins de contrôler par la cryoscopie le poids moléculaire des corps mis en expérience.

N° 124. — Sur un procédé de synthèse des carbures benzéniques ;
par M. A. BROCHET.

L'action de l'acide sulfurique sur un mélange de cinnamène et des différents xylènes permet d'obtenir des styroxylènes formés par simple addition (G. Kraemer et A. Spilker, *D. ch. G.*, t. 22, p. 3169). J'ai pensé devoir étendre cette action du cinnamène aux carbures éthyléniques.

Dans une note précédente sur les huiles légères obtenues dans la distillation du Bog-Head (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 566), j'ai indiqué dans ces produits la présence d'une quantité notable d'hexylène normal α (1-hexène)

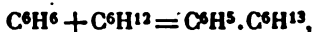


que l'on arrive facilement à séparer par fractionnement au moyen d'une colonne Lebel à 15 boules ; la portion 67-68°, obtenue après une dizaine de jours, ne renferme qu'un peu de benzène ; c'est avec ce produit que j'ai entrepris mes essais.

Pour effectuer la combinaison des deux carbures, on opère de la façon suivante : une certaine quantité de benzène cristallisable est additionnée d'hexylène et agitée avec 10 0/0 d'acide sulfurique à 66° Baumé. Les deux liquides (principalement l'acide) noircissent fortement, le mélange s'échauffe et il se dégage de l'anhydride sulfureux ; dès que la première action est terminée et après refroidissement, on ajoute successivement de nouvelles portions du carbure éthylénique en agitant constamment ; on peut ainsi introduire en hexylène la moitié du poids du benzène employé. Il faut avoir soin de renouveler au moins une fois l'acide à la fin de l'opération pour s'assurer de la disparition totale de l'hexylène ; il ne doit plus y avoir élévation de température ; on décante alors la couche supérieure, laquelle est lavée une première fois à l'eau, puis à la soude caustique ; le produit se décolore. Le benzène est chassé facilement, grâce à la grande différence entre les points d'ébullition de ce liquide et du produit obtenu, lequel est constitué par un carbure très pur distillant entre 207 et 209°. On obtient ainsi, pour une certaine quantité d'hexylène, un poids égal d'hexyl-benzène. Le rendement est donc de 50 0/0 environ.

On peut avantageusement employer pour cette préparation les portions 70-80° du fractionnement des huiles légères de gaz comprimé, lesquelles ne renferment que du benzène et de l'hexylène et constituent les résidus de préparation de ce dernier corps.

L'hexylbenzène ainsi obtenu a été formé par simple addition



la moyenne de trois analyses a donné

C.....	88.6
H.....	11.2

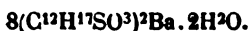
c'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 208° sous la pression 760; il possède une odeur assez tenace rappelant celle des carbures térébéniques.

D ₄ ¹⁵	0,869
n _D ¹⁵	1,492

Le pouvoir réfringent moléculaire, calculé avec ces nombres d'après la formule $\frac{3}{D} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, est égal à 53,93.

La théorie indique 53,82 pour C¹²H¹⁸ (en ajoutant la valeur des trois liaisons éthyléniques du noyau).

Ce carbure se combine au brome à froid, avec dégagement d'acide bromhydrique; avec l'acide sulfurique fumant, il donne facilement un dérivé sulfoné dont le sel de baryum répond à la formule



Analyse.

		Trouvé.	Théorie.
Sel de baryum	0,929 ^{gr}	"	"
Eau	0,046	4.95 %	5.4 %
Sulfate de baryum	0,330	"	"
Baryum	0,194	29.9	20.9

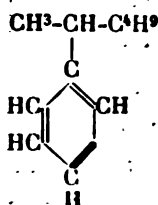
Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid; il cristallise en magnifiques lamelles nacrées.

L'hexylbenzène réduit, lentement à froid, plus rapidement à chaud, le manganate et le permanganate de potassium; la destruction de la molécule paraît complète; on n'obtient qu'une faible quantité d'acide oxalique.

L'acide azotique étendu légèrement donne de l'acide benzoïque, ce qui établit nettement l'existence d'une seule chaîne latérale.

Enfin, en faisant tomber goutte à goutte le carbure dans une solution bouillante de mélange chromique, les eaux entraînées, immédiatement soumises à une ébullition prolongée en présence des alcalis, donnent les réactions des formiates. La présence de

ces acides dans les produits d'oxydation indique la constitution suivante pour cet hexylbenzène :



C'est donc un méthylbutyltoluène ou méthylbutylphénylméthane.

Les acides provenant de la réaction ont été étendus d'eau, puis saturés par le carbonate de calcium ; après filtration, les eaux ont été évaporées et le résidu épuisé par l'alcool qui a laissé le sulfate de calcium ; le produit obtenu après cristallisation dans l'eau, puis dessiccation dans le vide, a été analysé ; il répond à la formule du benzènesulfonate de calcium $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ca}$.

Analyse.

Matière.....		1,470
Sulfate de calcium....		0,512
	Trouvé.	Théorie.
Calcium 0/0.....	10.8	11.3

En outre, la fusion avec la potasse caustique a donné du phénate de potassium facile à caractériser ; la présence de l'acide benzènesulfonique ne peut provenir de l'action directe de l'acide sulfurique sur le benzène, la température n'ayant pas dépassé 40 à 50°. Quant à l'hexylbenzènesulfonate de calcium, il demande $\text{Ca} = 7,66$ 0/0.

La formation de l'hexylbenzène se fait donc de la façon suivante : l'acide sulfurique concentré donne avec l'hexylène de l'acide sulfohexylique, lequel réagit sur le benzène en donnant de l'acide benzènesulfonique et de l'hexylbenzène, d'après les équations



Ce procédé de synthèse est général avec les carbures éthyléniques ; mais, avec les amylènes, les rendements sont moins bons qu'avec l'hexylène normal, à cause de la facile polymérisation de ces produits, lesquels donnent beaucoup de goudrons ; d'ailleurs,

la difficulté de les purifier ne permet pas d'obtenir d'amylobenzènes purs.

Il est à remarquer que le chlorure de zinc ne donne rien, soit à froid, soit à 175°, avec un mélange de benzène et d'amylène ou d'hexylène.

Le toluène se comporte de la même façon que le benzène. L'étude complète des produits n'est pas achevée ; il sera intéressant de voir si la soudure se fait au chaînon méthyle, comme l'ont indiqué les auteurs déjà cités dans l'action du cinnamène sur les différents xylènes, ou bien si la liaison se fait sur le noyau en position ortho, méta ou para, comme l'action du benzène permet de le faire supposer.

(École de physique et de chimie, laboratoire de M. Éiard.)

N° 135. — Sur la préparation des amides en général ;
par M. A. VERLEY.

Quand on veut préparer une amide par distillation sèche d'un sel ammoniacal, avant d'atteindre la température à laquelle le sel se déshydrate, il se produit une décomposition qui met en liberté d'abord de l'ammoniaque, ensuite l'acide du sel soumis à l'expérience, de telle sorte que dans certains cas le rendement en amide est mauvais et presque nul.

En outre, une partie du sel ammoniacal peut distiller en même temps que l'amide, sans subir de décomposition, en sorte que l'on se trouve finalement en présence d'un mélange d'eau, d'acide, de sel ammoniacal et d'amide, mélange dont il est difficile de séparer exactement cette dernière. On peut éviter ces divers inconvénients en se servant d'une méthode différente, qui consiste à distiller un mélange du sel de soude ou de potasse de l'acide dont on veut avoir l'amide, et du chlorhydrate de la base que l'on veut faire entrer en réaction ; le sel ammoniacal, qui devrait prendre naissance par double décomposition se formant à une température à laquelle il ne peut exister, se dédouble immédiatement en eau et en l'amide correspondante. On obtient ainsi facilement en rendement théorique les amides simples ou substituées d'après l'équation suivante :



Ce procédé, qui a l'avantage de mettre en œuvre des matières premières bien plus faciles à préparer à l'état sec que les sels ammoniacaux des acides organiques, a été utilisé avec succès pour l'obtention de l'acétamide, de la monométhyl- et de la diméthyl-

acétamide, de la formiamide, de la diméthylformiamide et de la succinimide.

Préparation de l'acétamide. — On distille dans une cornue chauffée au bain de limaille de fer, un mélange équimoléculaire d'acétate de soude fondu (1500 gr.) et de chlorhydrate d'ammoniaque (1000 gr.). Il n'est pas nécessaire que le mélange soit bien intime, car au début de la réaction l'acétate de soude fond et il se dégage de l'ammoniaque provenant de ce que les acétates fondus sont toujours basiques ; il passe ensuite de l'eau et de l'acétamide. L'opération est terminée quand il se sublime du sel ammoniac. On sépare facilement l'eau de l'acétamide à l'aide d'un appareil à boules.

Par cette méthode, 1 kilogramme d'acétate de soude fondu a donné 560 grammes d'acétamide pure bouillant de 217-222°, soit un rendement de 80 0/0 du rendement théorique.

Préparation de la monométhyl- et de la diméthyl-acétamide. — En distillant dans un petit ballon du chlorhydrate de méthylamine et de l'acétate de potasse additionné d'un peu d'acide acétique pour éviter les pertes de méthylamine dues à la basicité de l'acétate de potasse, 35 grammes de chlorhydrate de méthylamine ont donné 40 grammes de méthylacétamide fondant à 25°, bouillant de 202-206°, soit un rendement de 88 0/0 du rendement théorique.

En opérant dans les mêmes conditions sur un mélange de chlorhydrate de diméthylamine et d'acétate de potasse, on obtient, avec 35 grammes de chlorhydrate de diméthylamine, 35^{gr},5 de diméthylacétamide bouillant de 162-166°, soit un rendement de 91 0/0 du rendement théorique.

Puisque ce procédé donne de bons résultats pour la préparation des amides dérivées de l'acide acétique, il est clair qu'il réussira également pour l'obtention des amides dérivées des acides homologues supérieurs dont les sels ammoniacaux sont moins volatils que l'acétate d'ammoniaque, mais il fallait vérifier si la méthode était applicable aux amides formiques.

Préparation de la formiamide. — Si on distille dans le vide un mélange intime de formiate de soude sec et de chlorhydrate d'ammoniaque, il passe à la distillation du formiate d'ammoniaque pur qui cristallise. Si on opère à la pression ordinaire, il ne passe presque uniquement que de la formiamide et de l'eau. On sépare facilement ces deux liquides par distillation fractionnée dans le vide. La formiamide bout de 155° à 160° à une pression variant de 10 à 15 centièmes de mercure. 50 grammes de formiate de soude

sec ont donné 26 grammes de formiamide pure, soit un rendement de 78 0/0 du rendement théorique.

Préparation de la diméthylformiamide. — Cette substance qui n'a pas encore été obtenue, se prépare en opérant exactement comme pour la diméthylacétamide. C'est un liquide d'une odeur faible, non désagréable, bouillant sans décomposition à 155°. Sa densité est de 0,968 à 20°; sa composition a été déterminée par un dosage d'azote.

0^{gr},395 de substance ont donné 0,0754 d'Az.

	Théorie.	Trouvé.
Az 0/0.....	19.17	19.08

Préparation de la succinimide. — On distille dans une bouteille en fer du succinate de potasse (1 mol.) et du chlorhydrate d'ammoniaque (2 mol.); il est nécessaire de faire un mélange intime car la matière ne subit pas de fusion. On purifie le produit par cristallisation dans l'eau en présence d'un peu de noir animal. 200 grammes d'acide succinique fournissent 145 grammes de succinimide anhydre, soit un rendement de 87 0/0 du rendement théorique.

Ces exemples suffiront, je l'espère, à démontrer l'efficacité de cette méthode qui n'a pas encore été indiquée, je le crois, comme moyen de préparation des amides.

N° 136. — Sur quelques dérivés du gallate de méthyle et du dibromogallate de méthyle; par M. Alexandre BIÉTRIX.

Le gallate de méthyle $C^6H^2(OH)^3CO^2CH^3$, dont nous avons publié l'histoire dans une précédente note, peut donner naissance à des dérivés salins, par substitutions d'éléments métalliques aux trois atomes d'hydrogène des OH phénoliques; nous avons préparé le dérivé bismuthique et le dérivé plombique.



Nous avons obtenu ce corps en suivant la méthode indiquée pour la préparation du dermatol, dont il est l'éther méthyl-lique. On dissout 15 grammes de nitrate acide de bismuth dans 250 grammes d'eau additionnés de 30 grammes d'acide acétique: d'autre part, on fait une addition de 7 grammes de gallate de méthyle dans 200 grammes d'eau. Il se forme immédiatement par le mélange de ces solutions un précipité jaune-citron, ne s'altérant

pas sensiblement à l'air. On lave à l'eau bouillante par décantation, jusqu'à élimination de l'acide en excès, on sèche à l'abri de l'air, et on dose le bismuth.

Dosage du bismuth.

Matière employée.....	0,443
Bi ² O ³	0,240
Bi.....	0,2158
Soit Bi 0/0.....	48.6

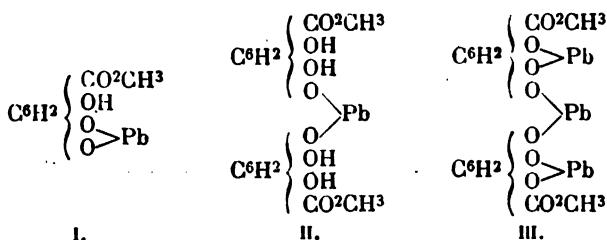
Or, la formule $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ O-Bi(OH)^3 \\ (OH)^3 \end{array} \right.$ exige :

Bi 0/0..... 49.2

Ce dermatol méthylé résulte donc de la combinaison d'une molécule de gallate de méthyle avec une molécule d'hydrate bismuthique Bi(OH)³ et élimination d'une molécule d'eau. C'est une poudre jaune-clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, ne fondant pas sans décomposition.

Gallate de méthyle plombique.

La présence, dans la molécule de gallate de méthyle, de trois groupements phénoliques OH, permet de prévoir la formation de plusieurs dérivés plombiques, répondant aux formules suivantes :



Nous avons essayé d'obtenir les dérivés répondant à chacune des trois substitutions précédentes, en traitant 10 grammes de gallate de méthyle par les proportions d'acétate de plomb théoriquement nécessaires. En opérant en présence de l'eau bouillie et froide, on a obtenu dans les trois cas un précipité blanc qui, recueilli rapidement et lavé à l'eau froide, a été séché à l'abri de l'air.

Les dosages de plomb, que nous indiquons ci-après, montrent que l'on obtient constamment le même produit, quelles que soient les proportions employées d'acétate de plomb et de gallate de méthyle

Premier dosage.

Matière.....	0,3755
SO ⁴ Pb.....	0,2515
Pb.....	0,1712
Soit Pb 0/0.....	45.5

Deuxième dosage.

Matière.....	0,3155
SO ⁴ Pb.....	0,210
Pb.....	0,143
Soit Pb 0/0.....	45.3

Troisième dosage.

Matière.....	0,4925
SO ⁴ Pb.....	0,3155
Pb.....	0,2152
Soit Pb 0/0.....	43.6

La proportion centésimale moyenne de plomb déduite de ces dosages est donc

Pb 0/0.....	44.8
-------------	------

Or, si l'on se reporte aux formules hypothétiques indiquées plus haut, on voit que
la formule (1)

Pb 0/0	53.09
--------------	-------

la formule (2)

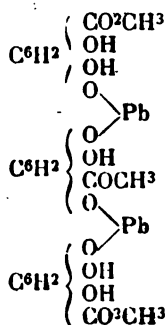
Pb 0/0.....	36.01
-------------	-------

la formule (3)

Pb 0/0.....	63.00
-------------	-------

Nous sommes amenés à conclure que le précipité constant obtenu est une combinaison moléculaire des corps répondant aux

formules (1) et (2), et nous lui attribuons la formule :

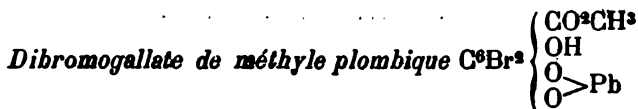


Cette formule exige en effet

Pb 0/0..... 43.00

La difficulté d'obtenir un corps très pur, explique l'erreur de 1/100^e que l'on trouve entre la théorie et les résultats du dosage.

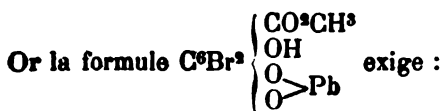
Ce corps est, en effet, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, on ne peut donc le faire cristalliser pour le débarrasser complètement de ses impuretés. A chaud, il s'altère et prend une teinte noire.



Ce sel se produit sous forme d'un précipité bleu-verdâtre lorsqu'on mélange des solutions aqueuses froides de dibromogallate de méthyle et d'acétate de plomb. Il prend rapidement une coloration verte, qu'il conserve indéfiniment, même sous l'action d'un courant d'air. C'est dans cet état que nous avons dosé le plomb.

Dosage du plomb.

Matière.....	0,879
SO ⁴ Pb.....	0,4775
Pb.....	0,3257
Soit Pb 0/0.....	37.05



Pb 0/0..... 37.7

Ce corps se présente sous forme d'une poudre vert foncé insoluble dans tous les dissolvants neutres, fondant avec décomposition.



On chauffe dans un ballon muni d'un long tube à dégagement 50 grammes de dibromogallate de méthyle avec 75 grammes de chlorure d'acétyle jusqu'à dissolution. On détruit le chlorure d'acétyle en excès en triturant dans un mortier avec de l'eau froide le mélange visqueux retiré du ballon. On obtient ainsi un composé blanc que l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant et qu'on sèche à l'abri de l'air.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0,711
Bromure d'argent.....	0,5715
Brome.....	0,243
Brome 0/0.....	34.17

La formule $\text{C}^6\text{Br}^2(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^3\text{CO}^2\text{CH}^3$ exige :

Brome 0/0.....	34.19
----------------	-------

Corps blanc, fusible à 150°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant.

(Travail fait au laboratoire de M. Cazejeuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 137. — Sur quelques β -dicétones symétriques de la série aromatique; par MM. A. BÉHAL et V. AUGER.

Nous avons montré, dans une communication antérieure (*Ann. de phys. et de chim.*, 1890), que le chlorure de malonyle est susceptible de réagir sur les carbures aromatiques en donnant naissance à des β -dicétones aromatiques. Nous n'avions alors tenté la réaction qu'avec le benzène; aujourd'hui nous présentons un travail, fait déjà depuis longtemps, s'étendant aux carbures aromatiques que l'on peut le plus facilement obtenir à l'état de pureté.

Ces dicétones offrent un certain intérêt, parce qu'elles peuvent être les substances mères d'un certain nombre de dérivés, azoxols, pyrazols, bases hydropyridiques, et de plus parce qu'elles permettent d'obtenir assez facilement à l'état de pureté les acides

et les monocétone correspondantes provenant de la scission de ces dicétones sous l'influence des alcalis.

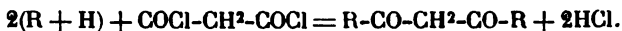
Remarques générales sur la préparation de ces dicétones.

Le chlorure d'aluminium réagit énergiquement sur le mélange du carbure et du chlorure malonique. Ce dernier, comme nous l'avons montré, se combine au chlorure d'aluminium, puis une fois la combinaison chloroaluminique formée, il réagit sur le carbure aromatique.

Les produits formés dans cette réaction sont relativement simples.

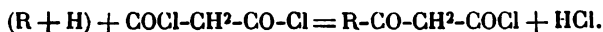
On y trouve, en effet :

- 1° Une dicétone du type $R-CO-CH^2-CO-R$;
- 2° Une monocétone du type $R-CO-CH^3$;
- 3° Des carbures provenant de l'enlèvement et de la refixation de restes hydrocarbonés sur la molécule aromatique.



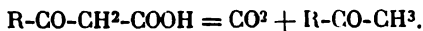
La formation de la dicétone s'explique très normalement :

La formation de la monocétone indique une réaction incomplète ; elle peut s'exprimer de la façon suivante :



Ce chlorure d'acide β -cétonique au contact de l'eau donnant l'acide correspondant et de l'acide chlorhydrique.

Or, la plupart des acides β -cétoniques ne sont pas stables et perdent de l'acide carbonique en donnant des monocétones, comme l'indique le schéma suivant :



Nous avons pu, en nous plaçant dans des conditions spéciales, isoler ces acides β -cétoniques ou leurs dérivés et montrer ainsi leur existence dans la réaction. Toute autre interprétation de la présence de cette monocétone semble impossible à admettre. On pourrait, en effet, supposer qu'elle prend naissance par dédoublement de la dicétone symétrique ; mais, dans ce cas, on devrait retrouver une proportion équivalente d'acide monobasique : ce qui n'est pas. On pourrait encore croire à la décomposition du chlorure de malonyle en chlorure d'acétyle ; mais nous avons trouvé directement que le chlorure de malonyle était stable dans les conditions de l'expérience.

Quant aux carbures homologues formés, c'est là une des réactions habituelles du chlorure d'aluminium lorsqu'il se trouve en présence du benzène substitué par des chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues.

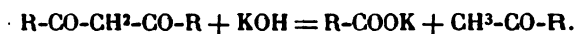
Observations générales sur ces dicétones.

Chaque fois que le chlorure de malonyle peut se fixer en para par rapport à une chaîne latérale du noyau aromatique, il le fait.

C'est le cas du toluène, de l'éthylbenzène, du métaxylène, de l'orthoxyène.

Toutes ces dicétones se comportent comme de véritables acides donnant naissance à des dérivés métalliques. C'est à cette même fonction qu'elles doivent la propriété de donner des colorations plus ou moins violettes avec les sels ferriques. En effet, le produit coloré ne tarde pas à laisser déposer, lorsqu'il est additionné d'eau, des sels ferriques généralement rouges et bien cristallisés.

Toutes ces dicétones sont cristallisées, insolubles dans l'eau, généralement solubles dans les dissolvants organiques et dans les alcalis en solution aqueuse. Elles se dédoublent, sous l'influence des alcalis caustiques, en un acide monobasique et en une monocétone qui permettent d'établir leur constitution ; le schéma de la réaction est le suivant :



Ces dédoublements, joints à l'oxydation des monocétones, ont montré que toutes ces dicétones sont symétriques.

La stabilité de ces dicétones semble croître avec leur teneur en carbone. Le dibenzoylméthane et le ditoluylméthane sont facilement décomposables par les alcalis ; mais à mesure que l'on monte et que le nombre des substitutions dans le noyau aromatique croît, la stabilité du composé croît aussi.

Préparations. — Il n'y a pas de règle absolue à ce sujet : tantôt on a pu faire cristalliser directement la dicétone après enlèvement du carbure ; tantôt, au contraire, il a fallu passer par la combinaison cuprique. Cette méthode est générale et nous a été inspirée par le travail de M. A. Combes sur le diéthanoylméthane (pentanedione 2.4).

Voici comment il convient d'opérer lorsqu'on veut l'employer :

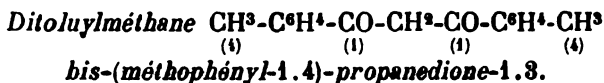
On dissout dans 100 grammes de carbure 30 grammes de chlorure de malonyle. On ajoute peu à peu en refroidissant 60 grammes de chlorure d'aluminium distillé récemment et aussi pur que possible ; une fois l'addition terminée, on chauffe peu à peu jus-

qu'à 50 ou 60°, on verse alors le produit de la réaction sur de la glace concassée, on décante la couche supérieure, on épuise le liquide inférieur acidulé par HCl au moyen de l'éther, et on ajoute le résidu de la distillation de cette opération au carbure surnageant.

Il est préférable de faire réagir d'abord le chlorure d'aluminium (30 gr.) sur le chlorure de malonyle (30 gr.) en solution sulfocarbonique (100 gr.), puis de chasser à froid le solvant, enfin d'ajouter le carbure et peu à peu le reste du chlorure d'aluminium (30 gr.).

On distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau, en ayant soin de mettre dans le ballon 25 grammes d'acétate de cuivre.

L'eau entraîne les carbures et la monocétone. La dicétone reste à l'état de sel cuivrique. On lave la combinaison cuprique à l'eau bouillante, puis à l'alcool si elle n'est pas soluble dans ce solvant ; enfin on la décompose par l'acide chlorhydrique aqueux et concentré, et on la purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans un autre solvant en présence de HCl. On l'obtient ainsi généralement pure du premier coup.



Ce composé, préparé par l'action du chlorure de malonyle sur le toluène, cristallise spontanément après distillation du carbure. On le purifie par cristallisation dans l'alcool ; il fond à 126°.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁴ O ⁴ .
C 0/0.....	81.18	80.95
H 0/0.....	6.71	6.35

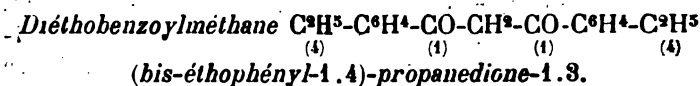
Ce corps est très soluble dans le benzène. Il est peu soluble dans l'alcool absolu, d'où il se dépose en longues aiguilles ; dissous dans l'alcool, il se colore en violet acajou par le chlorure ferrique ; l'addition d'eau ne tarde pas à laisser déposer le sel ferrique sous forme de poudre cristalline rouge.

La soude concentrée (lessive des savonniers) dédouble cette dicétone à l'ébullition en une monocétone, l'éthanoylparatoluène, et en acide paraméthylbenzoïque fusible à 177° (Beilstein et Issel, *Liebig's Ann.*, t. 137, p. 302).

Cet acide, contrairement à ce que l'on a avancé, est très peu soluble dans l'eau.

La monocétone $\text{CH}^3\text{-(1)-CO-C}^6\text{H}^4\text{-(4)-CH}^3$ bout à 221° sous 764 millimètres. Sa densité à 0° est 1,0246.

M. Claus a déjà préparé cette monocétone, à laquelle il donne comme point d'ébullition 222° [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 41, p. 396].



On le prépare comme le composé précédent au moyen de l'éthylbenzène et du chlorure de malonyle.

La dicétone est isolée en agitant, une fois la réaction terminée, le carbure surnageant la glace avec de la lessive de soude. Celle-ci dissout la dicétone que l'on met en liberté par un acide.

Elle fond à 42° et cristallise très bien dans l'alcool à 95° en aiguilles tendant à s'aplatir en lames.

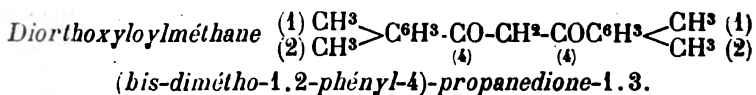
	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^2$.
C 0/0.....	81.15	81.43
H 0/0.....	7.45	7.14

Elle se colore en solution alcoolique en violet pourpre par le perchlorure de fer.

Elle se dédouble sous l'influence de la soude caustique en une monocétone, l'éthanoyléthobenzène $\text{C}^2\text{H}_5\text{--}\underset{(1)}{\text{C}^6\text{H}_4}\text{--}\underset{(4)}{\text{CO}}\text{--}\underset{(4)}{\text{CH}^2}$, bouillant à 235°, et en acide p.-éthylbenzoïque fondant à 113°; la scission ne se fait que sous l'influence de la soude en fusion.

La monocétone possède une odeur anisée et a pour densité à 0° 0,9719.

On a pu isoler dans la réaction qui a donné naissance à la dicétone le métadiéthylphène $\underset{(3)}{\text{C}^2\text{H}_5}\text{--}\underset{(1)}{\text{C}^6\text{H}_4}\text{--}\underset{(3)}{\text{C}^2\text{H}_5}$, que l'on a caractérisé par son point d'ébullition, son analyse et son produit d'oxydation.

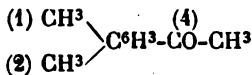


On opère comme pour le toluène; le résidu, formé par la distillation dans le vide du xylène, cristallise; on le purifie par traitement à l'alcool absolu et à l'acide acétique. Il fond à 138°.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^2$.
C 0/0.....	80.90	81.42
H 0/0.....	7.27	7.14

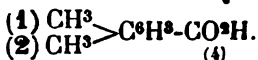
Cette dicétone se colore en brun vésuvine par le perchlorure de :

fer en solution alcoolique ; elle se dédouble difficilement par les alcalis concentrés en une monocétone bouillant à 243-244° sous la pression ordinaire ; c'est l'éthanoyldiméthophène



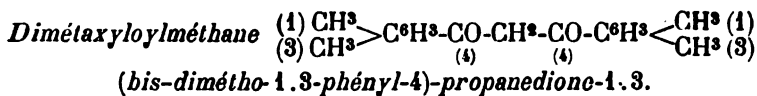
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O.
C 0/0.....	80.51	81.14
H 0/0.....	8.68	8.11

et en acide diméthylbenzoïque fondant à 125°, identifié avec l'acide



La densité de la monocétone à 0° est 1,0185.

M. Claus a obtenu cette monocétone bouillant à 243° [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 41, p. 396].



La réaction ne se fait bien que vers 45 à 50°.

C'est l'eau qui a servi à la décomposition de l'excès du chlorure d'aluminium qui renferme la majeure partie de la dicétone à l'état de sel aluminique.

Cette eau, acidulée par HCl, fournit la dicétone que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique, où elle est très soluble.

Elle se dépose de cette solution sous forme de prismes fusibles à 82°.

On peut la préparer avantageusement en passant par le sel cuprique.

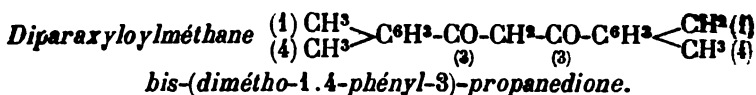
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² .
C 0/0.....	81.59	81.43
H 0/0.....	7.56	7.14

Elle se colore par le perchlorure de fer en solution alcoolique en rouge acajou qui vire vers le violet sans l'atteindre quand on dilue avec de l'eau.

La soude concentrée la dédouble en une monocétone bouillant à 241° et en acide diméthylbenzoïque $\begin{array}{l} (1) \text{ CH}_3 \\ (3) \text{ CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{c} (4) \\ (4) \end{array} \text{CO}^2\text{H}$ fusible à 164°.

Nous avons pu isoler des produits de cette réaction un composé

à peu près insoluble dans l'alcool à 95° bouillant, mais cristallisant très bien dans l'acide acétique. Ce corps, sur lequel nous reviendrons, fond à 222-223°.



On a opéré à la façon ordinaire en refroidissant. La dicétone se trouve en partie à l'état de sel aluminique dans la solution aqueuse.

La dicétone bout dans le vide vers 250°; elle donne un sel de soude peu soluble en présence d'un excès d'alcali. Ce sel est décomposé par l'acide chlorhydrique, et la dicétone est enlevée au moyen de l'éther.

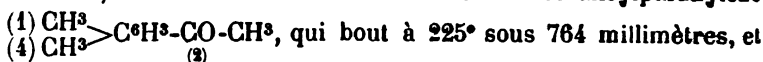
Elle est peu soluble dans l'alcool à 95°, d'où elle se dépose en petits cristaux qui fondent à 101-102°.

Ils sont très solubles dans le benzène et la ligroïne. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹² O ⁴ .
C 0/0.....	81.16	81.43
H 0/0.....	7.52	7.14

Cette dicétone se colore en rouge violet par le perchlorure de fer en solution alcoolique.

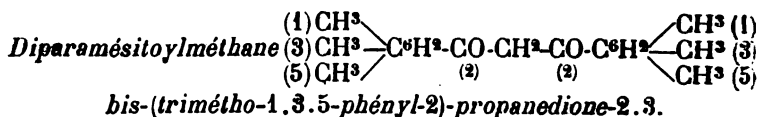
Elle ne se dédouble que sous l'influence de la soude très concentrée; elle donne alors naissance à l'éthanoylparaxylène



au sel de soude de l'acide diméthylbenzoïque
$$\begin{array}{c} (1) \text{CH}_3 \\ (4) \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}^6\text{H}_3 - \text{CO}_2\text{H},$$

 qui fond à 132°.

La densité de la monocétone à 0° est à 1,0154.



L'opération réussit bien en passant par le sel de cuivre.

La dicétone, isolée par le procédé ordinaire, fond après cristallisation dans l'alcool à 96-97°; elle donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ¹⁴ O ⁴ .
C 0/0.....	81.29	81.81
H 0/0.....	7.97	7.79

Il faut chauffer à 300° en tube scellé cette dicétone avec une solution alcaline concentrée pour la dédoubler.

On obtient ainsi une monocétone, l'éthanoylmésitylène bouillant vers 237° sous 758 millimètres, et un acide très soluble dans l'alcool concentré, d'où il cristallise en lamelles hexagonales. Il est presque insoluble dans l'eau et fond à 151-151°,5. C'est l'acide isodurylique $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}^{\text{H}}-\text{CO}^{\text{H}}$.

La dicétone se colore en rouge acajou par le perchlorure de fer en solution alcoolique.

La monocétone a déjà été décrite par M. Claus [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 41, p. 483], qui donne comme point d'ébullition 235°. Elle a pour densité à 0° = 0,9889.

Nous avons continué ces recherches avec le cymène et le naphthaline ; mais dans l'un et l'autre cas les résultats n'ont pas été très satisfaisants. Cela tient à ce que ces deux carbures, en particulier le cymène, sont très facilement attaqués par le chlorure d'aluminium. Le fait est facile à constater pour ce dernier carbure.

En effet, si l'on rectifie le carbure qui n'a pas réagi, on voit que la moitié au moins a subi un accroissement en carbone ; une petite portion, au contraire, s'est appauvrie.

Nous n'avons pas, du reste, cherché à isoler ces carbures, qui ont fait tout récemment l'étude d'un travail de MM. R. Heise et A. Faehl (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 370, p. 155). Nous avons déjà antérieurement à ce travail, à propos de l'éthylbenzène, montré la formation du métadiéthylbenzène.

Quoi qu'il en soit, avec le cymène, la dicétone, que l'on isole de son dérivé cuprique, n'est pas pure. Elle est liquide.

Scindée par la soude à 300° en tube scellé, elle fournit une monocétone à odeur très agréable, bouillant vers 240° et donnant une oxime bouillant à 176° sous 21 millimètres qui cristallise lentement et fond à 84°, et un acide qui n'a pas voulu cristalliser et dont nous n'avons pas poussé plus loin l'étude à cause de la complication possible du résultat, chacun des carbures formé dans la décomposition sous l'influence du chlorure d'aluminium pouvant réagir sur le chlorure de malonyle.

Le naphtalène en solution dans le sulfure de carbone donne un mélange des α et β -éthanoylnaphtène.

La dicétone, peu soluble dans les dissolvants organiques, n'a pu être obtenue à l'état de pureté. On a isolé un produit fortement coloré en jaune, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et les lessives alcalines, fondant vers 295° en se décomposant, donnant à l'analyse C 0/0 = 73,00 ; H 0/0 = 4,43.

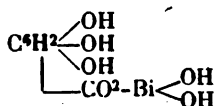
Cette formule correspond à un corps beaucoup plus oxygéné que la dicétone que l'on pourrait retirer de la réaction du chlorure de malonyle sur le naphthalène.

Le composé ne renfermait ni chlore ni soufre.

N° 128. — Sur le sous-gallate de bismuth (Dermatol);
par H. CAUSSE.

Le sous-gallate de bismuth, plus connu sous le nom de dermatol a été obtenu et décrit pour la première fois par M. B. Fischer (1).

D'après cet auteur, il se présente sous la forme d'une poudre jaune, amorphe, à laquelle il attribue la formule



faisant ainsi du sous-gallate un sel correspondant au salicylate basique de bismuth.

Nous avons préparé à plusieurs reprises du sous-gallate par le procédé de M. Fischer, et dans tous les cas le produit était amorphe, très difficile à purifier et partant à analyser.

Aussi, avant d'établir la composition du dermatol, nous avons dû chercher un procédé donnant un produit cristallisé. Ce but, nous l'avons atteint en opérant comme il suit. On dissout 200 grammes de sous-nitrate de bismuth dans l'acide nitrique, on ajoute 500 centimètres cubes de solution saturée de nitrate de potasse et on neutralise l'acide libre avec du sous-nitrate de bismuth; la solution neutre est additionnée de 100 centimètres cubes d'acide acétique. D'autre part, on dissout à l'ébullition 125 grammes d'acide gallique dans la plus petite quantité d'eau possible, on ajoute de l'acide acétique en quantité suffisante pour que le mélange des solutions de nitrate de bismuth et d'acide gallique ne donne lieu à aucun dépôt, et l'on introduit rapidement 15 à 20 fois son volume d'eau. Tout d'abord aucun précipité ne se forme; mais, après quelques minutes, un trouble apparaît suivi bientôt d'une brillante cristallisation. Le sel est lavé à l'eau froide, puis à l'eau bouillante jusqu'à purification complète et desséché à l'air.

Le sous-gallate de bismuth est en petits cristaux de couleur jaune citron, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides miné-

(1) *Pharm. Zeitung*. 1791.)

raux énergiques, très peu sensibles à l'action de l'air et de la lumière.

Desséché à 100°, il perd 9 0/0 d'eau, ce qui correspond à un hydrate à 2 molécules d'eau de cristallisation ; à l'analyse, il donne les chiffres moyens suivants qui s'accordent avec ceux de la formule $C^7H^3O^5Bi \cdot 2H^2O$:

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^3O^5Bi$.
C	19.76	20.339
H	1.80	1.694
O	27.24	27.02
Bi	51.20	50.84

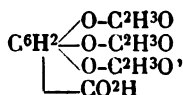
Constitution. — Etant donnée la constitution de l'acide gallique, il était à supposer que, dans le sous-gallate, la fonction acide et une partie des fonctions phénoliques contribuaient à la formation du sel.

S'il en était ainsi, le pyrogallol, qui ne diffère de l'acide gallique que par les éléments de l'acide carbonique, doit donner une combinaison bismuthique. Le pyrogallate de bismuth $C^6H^3O^3Bi$ s'obtient très facilement en faisant agir une solution acétique d'oxyde de bismuth sur une solution également acétique d'acide pyrogallique ; ou bien en opérant comme je l'ai dit plus haut, mais en remplaçant l'acide gallique par l'acide pyrogallique.

Dans l'un et l'autre cas, on obtient un précipité jaune de pyrogallate de bismuth composé de petits cristaux possédant les mêmes propriétés que le sous-gallate de bismuth et sur lequel nous reviendrons plus tard. Lavé et desséché, il donne à l'analyse les chiffres moyens suivants :

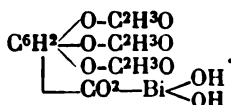
	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3O^3Bi$.
C	20.29	21.62
H	1.00	0.90
O	15.71	14.14
Bi	63.00	63.63

En second lieu, si la combinaison des fonctions phénoliques entraîne la coloration jaune, comme il semble résulter de ce qui précède, l'acide triacétylgallique



dont les fonctions phénoliques sont étherifiées, doit donner un sel

blanc. En effet, l'acide triacétylgallique, dissous dans l'acide acétique, donne, avec une solution acétique d'oxyde de bismuth, un précipité blanc de triacétylgallate de bismuth



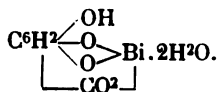
Le même sel s'obtient plus facilement à l'état anhydre en partant du sous-gallate de bismuth. On dissout ce dernier dans 4 ou 5 fois son poids d'anhydride acétique. Après refroidissement, il se sépare des cristaux incolores qui, lavés à l'éther sec, donnent à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3\text{O}^2. \text{BiO}.$
C	29.15	29.88
H	2.60	2.36
O	29.25	27.70
Bi.....	39.00	40.21

Enfin, comme dernière preuve de l'influence des fonctions phénoliques sur la constitution du sous-gallate de bismuth, nous ajouterons que nous avons préparé un gallate double de bismuth et de magnésium, en saturant l'acide gallique par le carbonate de magnésie et précipitant ensuite par une solution acétique de bismuth. On obtient un précipité jaune cristallin, beaucoup moins stable que le sous-gallate, verdissant à l'air et à la lumière ; à l'analyse, il a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^4\text{MgBiO}^2.$
Mg.....	2.75	3.19
Bi.....	55.10	55.85

Des recherches précédentes il résulte que le sous-gallate appelé dermatol est un sel éther. L'oxyde de bismuth s'y trouve combiné avec la fonction acide et les fonctions phénoliques de l'acide gallique, et c'est à cette circonstance qu'il doit sa coloration jaune citron. La seule formule possible est dès lors, en tenant compte de la constitution de l'oxyde de bismuth et de celle de l'acide gallique

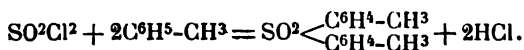


N° 139. — Sur les sulfones de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque; par M. P. GENVRESSE.

Les sulfones de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque n'étant pas encore connues, je me suis occupé de les préparer et d'étudier leurs propriétés et leurs dérivés.

Je suis parti de la sulfone du toluène, entrevue par Henri Sainte-Claire-Deville et préparée par M. Otto, en faisant arriver de l'anhydride sulfurique dans du toluène refroidi. Le rendement est peu considérable; on l'augmente en continuant l'opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus de toluène libre, ce à quoi on arrive en opérant sur des poids égaux de toluène et d'anhydride sulfurique; si on ne se sert pas assez d'anhydride sulfurique, on obtient peu ou pas de sulfone. Je suis arrivé à un rendement de 15 0/0 du toluène employé. M. Otto ne donne pas celui qu'il a obtenu; il dit seulement qu'il est très faible.

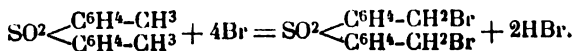
J'avais espéré pouvoir obtenir cette sulfone en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, conformément à l'équation :



Mais en opérant, soit à froid, soit à chaud, je n'ai obtenu que des toluènes monochlorés, un mélange d'ortho et de para. Pour m'en assurer, leurs points d'ébullition étant trop rapprochés pour donner une indication nette, je les ai traités par le permanganate de potasse en solution alcaline et j'ai obtenu un mélange d'acides orthochlorobenzoïque et parachlorobenzoïque que l'on sépare facilement l'un de l'autre, grâce à leur différence de solubilité dans l'eau; je n'ai eu ensuite qu'à prendre leur point de fusion.

Dibromhydrine de la sulfone de l'alcool benzylique ou bromméthylbenzène-sulfone-bromméthylbenzène $\text{SO}_2\text{<}\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br} \\ \text{C}^6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br} \end{matrix}$

On introduit la sulfone du toluène dans un ballon auquel on adapte un réfrigérant ascendant, le ballon étant chauffé au bain d'huile, de 160 à 180°, on y fait tomber goutte à goutte du brome, 2 molécules de brome pour 1 de sulfone; on doit augmenter un peu la quantité de brome, environ de 10 0/0, parce qu'un peu de ce corps est toujours entraîné par l'acide bromhydrique qui se dégage.

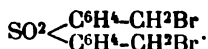


Le ballon contient après l'opération une matière noire visqueuse, soluble dans l'alcool bouillant qui, par refroidissement, laisse déposer la dibromhydine cristallisée; une nouvelle cristallisation la donne d'un très beau blanc, sous forme de petits cristaux.

Dosage du brome.

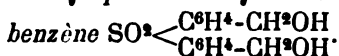
Matière.....		0 ^{gr} ,269
AgBr.....		0,251
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ SO ² Br ² .
Br 0/0.....	39.5	39.6

Les deux atomes de brome se mettent dans la chaîne latérale; en effet, le corps précédent, traité par le permanganate de potasse en solution alcaline, donne un composé qui ne contient plus de brome et qui est la sulfone de l'acide benzoïque dont je parlerai plus tard. La formule est donc bien



Cette dibromhydine fond à 108°, elle est soluble dans l'alcool chaud et dans le chloroforme; sa solution alcoolique la laisse déposer cristallisée, comme je l'ai déjà dit.

Sulfone de l'alcool benzylique ou méthylbenzène-sulfone-méthyl-



J'ai traité les corps précédents par l'eau en présence du carbonate de potasse. Voici les proportions qui m'ont donné de bons résultats; je peux du reste, dans cette opération, considérer le rendement comme à peu près théorique :

Dibromhydine.....	20 grammes
Eau.....	800 —
Carbonate de potasse pur.....	40 —

Je chauffe ensuite au réfrigérant ascendant. Au bout de la deuxième journée, le ballon se remplit de fines aiguilles très belles; la matière amorphe qui reste dans le ballon en redonne de nouveau, lorsqu'elle est traitée par l'eau bouillante et qu'on la laisse refroidir lentement. Ces aiguilles ne contiennent plus de brome, comme je m'en suis assuré en les traitant par la chaux à

haute température. L'analyse complète conduit à admettre qu'elles sont la sulfone de l'alcool benzylique.

Combustion.

Matière.....	gr 0,285
CO ²	0,590
H ² O.....	0,127

Dosage du soufre.

Matière... ..	gr 0,514
SO ⁴ Ba.....	0,404

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ O ⁴ S.
C 0/0.....	60.8	60.43
H 0/0.....	5.3	5.03
S.....	10.8	11.4

Je me suis assuré que le corps précédent ne contenait pas de brome en le chauffant avec de la chaux vive.

Le glycol précédent est soluble dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide, qui le laisse déposer de sa solution sous forme de belles aiguilles, qui forment comme un espèce de feutrage; il est soluble dans l'alcool, où il cristallise moins bien. Il fond à 156°. J'ai essayé de le volatiliser en le chauffant au bain de sable; il s'est décomposé.

Sulfone de l'acide benzoïque ou méthyloliquebenzène-sulfone-méthyloliquebenzène SO² < $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{H} \end{matrix}$

J'ai obtenu ce corps en chauffant la dibromhydrine de l'alcool précédent avec du permanganate de potasse en solution alcaline, comme je l'ai déjà dit, je crois être certain qu'on pourrait aussi l'obtenir en traitant dans les mêmes conditions la sulfone du toluène.

La sulfone de l'acide benzoïque est un corps blanc cristallisé, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool. Par contre, il est très soluble dans les solutions alcalines étendues.

Sulfone du benzoate d'argent SO² < $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{Ag} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{Ag} \end{matrix}$

Pour obtenir ce corps, j'ai neutralisé l'acide précédent avec de la soude, et je l'ai traité par le nitrate d'argent; j'ai obtenu un

précipité blanc, ne noircissant pour ainsi dire pas à la lumière. J'ai fait la combustion du corps précédent et j'en ai dosé l'argent.

Combustion.

Matière.....	0,232 ^{gr}
CO ²	0,271
H ² O.....	0,04175

Dosage de l'argent.

Matière.....	0,251 ^{gr}
Ag.....	0,103

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁰ O ⁴ Ag ² S.
C 0/0.....	31.9	32.3
H 0/0.....	2.0	1.5
Ag 0/0.....	41.1	41.54

Le sel de soude de l'acide précédent, traité par l'acétate de cuivre, donne au bout de quelque temps un précipité d'un vert pâle, et dont je n'ai pas encore fait l'analyse. Je continue du reste ce travail.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 140. — Constitution des matières colorantes du groupe de la fuchsine ; par MM. PRUD'HOMME et C. RABAUT.

Dans un récent travail (*Bull.*, 3^e série, t. 9, p. 117), M. Rosenthiel a établi que les matières colorantes du groupe de la fuchsine peuvent former des sels acides (chlorhydrates et bromhydrates), renfermant un atome de chlore ou de brome de plus que la molécule ne contient d'atomes d'azote. Ce résultat n'est possible qu'à la condition que l'un des atomes de chlore ou de brome soit relié directement au carbone méthanique. A l'ancienne formule de la

parafuchsine, par exemple $(C^6H^4.AzH^2)^3 = C - C^6H^4$
 $\searrow$
 $AzH.HCl$, il faudra

donc substituer celle-ci : $(C^6H^4.AzH^2)^3 \equiv C.Cl$.

Les faits que nous allons exposer semblent venir à l'appui de cette manière de voir.

Action du gaz ammoniac sur la fuchsine. — Si l'on fait passer, à froid, un courant de gaz ammoniac sec sur de la fuchsine en poudre fine (chlorhydrate), desséchée à 100° dans le vide, on constate un dégagement de chaleur, en même temps que les petits cristaux vert mordoré se transforment, après l'absorption d'une mo-

lécule d'ammoniaque, en une poudre d'un pourpre violacé, qui prend elle-même finalement un ton carminé. L'ammoniaque, fixée jusqu'à refus, correspond à deux molécules pour une molécule de fuchsine. L'opération se fait sur 4 à 5 grammes de matière, dans une petite fiole à fond plat, que l'on a tarée avec son bouchon. Pendant le passage du gaz ammoniac, la fiole est fermée par un bouchon à deux trous, pour l'arrivée et le départ du gaz en excès; elle est précédée et suivie d'une forte colonne de chaux vive, destinée à absorber les traces d'humidité. De temps à autre, toutes les heures, par exemple, on fait une pesée, après avoir chassé l'ammoniaque qui remplit la fiole.

Sous l'influence de la chaleur, l'ammoniaque fixée se dégage en totalité, pendant que le produit reprend en sens inverse les colorations et les aspects qu'il avait affectés lors du passage du gaz ammoniac.

Si la fuchsine était le chlorhydrate d'une amine secondaire, elle se serait scindée, comme nous le montrons plus loin, par d'autres exemples, en $(C^6H^4.AzH^2)^2 = C-C^6H^4$ et AzH^4Cl , et en admettant



qu'une partie de l'ammoniaque ait été absorbée mécaniquement, le produit devrait manifester au moins une augmentation de poids correspondant à celui d'une molécule d'ammoniaque. Or, il n'en est rien. Bien plus, dans le vide sec à froid, toute l'ammoniaque est expulsée, quoique plus lentement qu'à chaud.

Il était essentiel de soumettre le produit à cette dernière épreuve pour avoir la certitude qu'il ne se forme pas de sel ammoniac dans la réaction, car on pourrait objecter que la fuchsine, même bien desséchée dans le vide à 100°, retient encore des traces d'eau. Celle-ci transformerait la base anhydre en rosaniline, qui, on le sait, décompose à chaud le sel ammoniac en présence de l'eau, avec formation de fuchsine et dégagement d'ammoniaque.

Décomposition des chlorures et iodures d'ammoniums par l'ammoniaque. — Pour mettre hors de doute la possibilité de décomposer par le gaz ammoniac la fuchsine, considérée comme le chlorure d'un ammonium secondaire, nous avons fait réagir, à froid, le gaz ammoniac sec sur le chlorhydrate d'aniline desséché à 100° dans le vide. La réaction est assez vive et la chaleur dégagée assez intense pour qu'une partie de l'aniline, mise en liberté, puisse être entraînée par le courant de gaz. Après refroidissement, l'application de la chaleur au produit de la réaction détermine la distillation d'une quantité d'aniline, à peu de chose près égale, à celle

que renfermait le sel d'aniline mis en expérience : le résidu est constitué par du chlorhydrate d'ammoniaque. Les sels des amines secondaires, moins stables que ceux des amines primaires, subiront certainement une décomposition analogue. Nous avons pu la vérifier sur divers sels des ortho et paratoluidines benzylées. Les amines tertiaires forment des sels que l'eau seule suffit généralement à décomposer : leur examen ne présente donc pas d'intérêt. Nous avons été plus loin, et bien que cette question ne se rattache pas directement à notre sujet, nous avons étudié l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'un ammonium quaternaire, l'iodure de triméthyle phénylammonium. W. Hofmann a montré que, sous l'action de la chaleur, à partir de 220-230°, ce corps subit des transformations isomériques et se change en iodhydrate de diméthyltoluidine, de méthylxylidine, etc. Comme on pouvait s'y attendre, le gaz ammoniac est sans action à froid. Mais, sous l'influence d'une température inférieure à 200°, il réagit et scinde $\text{AzC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{I}$ en $\text{AzC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$, diméthylaniline et $\text{AzH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HI}$, iodhydrate de méthylamine. On peut conclure de ces faits qu'en présence de l'ammoniaque la stabilité des chlorures ou iodures d'ammoniums passe par un minimum pour arriver à un maximum, lorsqu'on passe des ammoniums primaires aux quaternaires.

Combinaisons formées par l'ammoniaque et les matières colorantes du groupe de la fuchsine. — Nous avons démontré que le chlorhydrate de rosaniline (1) n'était pas décomposé par le gaz ammoniac en base anhydre et en chlorhydrate d'ammoniaque, mais qu'il fixait deux molécules d'ammoniaque, chacune d'elles correspondant à un état physique spécial du produit dont les colorations varient. La première molécule d'ammoniaque est absorbée plus rapidement, et avec un dégagement de chaleur beaucoup plus sensible que la seconde. Inversement, dans le vide ou par l'action de la chaleur, celle-ci se dégage beaucoup plus vite.

Le sulfate de rosaniline, bien desséché dans le vide à 100°, absorbe aussi le gaz ammoniac, mais moins facilement que le chlorhydrate : il perd son éclat métallique et devient brun noir, puis grenat. L'oxalate présente à peu près la même succession de phénomènes. Le violet de rosaniline hexaméthylée absorbe aussi 2 molécules d'ammoniaque. Les cristaux vert cantharide donnent, en fixant la première, un produit d'un beau bleu indigo, qui, par absorption d'une seconde molécule, se transforme en une poudre

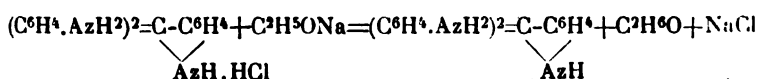
(1) Nous conservons cette dénomination uniquement pour la facilité de langage.

gris-violacé. Toute l'ammoniaque est expulsée à froid, dans le vide sec, au bout de quelques jours.

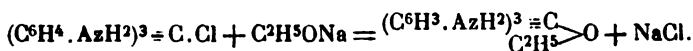
Le vert malachite (oxalate) dégage une quantité de chaleur considérable pendant le passage du gaz ammoniac. Cela tient à ce que cette matière colorante renferme de l'acide oxalique libre, généralement 2 molécules qui passent à l'état d'oxalate d'ammoniaque. Après cette première phase, le produit refroidi absorbe encore 2 molécules d'ammoniaque, en prenant une nuance gris rosé. Sous l'action du vide, à chaud ou à froid, la masse grise devient verte, mais ne reprend pas l'aspect primitif de cristaux mordorés, qui était dû à l'acide oxalique libre. L'augmentation de poids définitive correspond à la fixation de l'ammoniaque par cet acide. Le vert, avec lequel nous avons opéré, en renfermait 4 molécules. Il y aurait là un procédé de dosage facile des acides libres dans les matières colorantes de ce genre.

Comment faut-il envisager les produits colorés provenant de l'action de l'ammoniaque sur les diverses matières colorantes que nous venons d'examiner? Actuellement on ne saurait les considérer que comme des combinaisons du genre de celles que l'on appelle *moléculaires*, analogues à celles que forme l'ammoniaque avec les chlorures métalliques anhydres, tels que le chlorure de zinc et avec l'azotate d'ammoniaque.

Action de l'éthylate de sodium sur la fuchsine. — L'éthylate de sodium réagit à froid sur la fuchsine dissoute dans l'alcool absolu et la décolore complètement. Si la fuchsine était le chlorhydrate d'une amine secondaire, l'action pourrait se formuler ainsi :



C'est-à-dire que la base anhydre serait mise en liberté. Mais cette hypothèse devant être définitivement écartée, la réaction en réalité est la suivante :



L'addition d'eau à la solution alcoolique donne un précipité incolore qui, à l'air, prend rapidement une teinte rose et se dissout dans les acides en rouge fuchsine : c'est de la rosaniline. L'éther formé est donc très peu stable et se décompose par l'eau en alcool et en rosaniline.

La base anhydre, dont le chlorhydrate serait la fuchsine, se transformerait de même en rosaniline, en présence de l'eau. On

voit donc que cette réaction ne pourrait servir à établir la constitution de la fuchsine, qu'à la condition d'isoler le corps auquel elle donne naissance, ce que nous n'avons pas tenté jusqu'à présent.

(Laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France.)

N° 141. — Sur la benzoylcinchonine; par M. E. LÉGER.

La benzoylcinchonine a été préparée pour la première fois en 1858, par M. Schützenberger (*C. R.*, t. 47, p. 233) qui a déduit sa composition de l'analyse du chloroplatinate. Ce corps a été décrit, à cette époque, comme « une masse gluante, incolore, durcissant peu à peu, non susceptible de se changer en cristaux ». J'ai eu récemment l'occasion de préparer la benzoylcinchonine en quantité assez notable et je n'ai pas tardé à m'apercevoir que ce corps était susceptible de cristalliser dans certaines conditions. J'ai cru dès lors devoir reprendre son étude.

Préparation. — Le procédé que j'ai suivi est celui de M. Schützenberger légèrement modifié.

50 grammes de cinchonine précipitée et sèche sont introduits dans une fiole avec 30 grammes de chlorure de benzoyle. La réaction s'effectue avec un dégagement de chaleur assez vif pour que la main puisse à peine le supporter. On chauffe au bain-marie pendant une heure la fiole préalablement bouchée; puis, la réaction terminée, on reprend par l'eau le produit visqueux qui s'est formé. On ajoute à la solution, ainsi obtenue, un excès d' AzH_3 , et on agite avec de l'éther qui s'empare de la benzoylcinchonine mise en liberté par l'alcali. La solution étherée, lavée à l'eau, est concentrée par distillation de façon à l'amener à un faible volume, puis on l'abandonne jusqu'au lendemain, après avoir bouché la fiole qui la renferme. On sépare par décantation la solution étherée de benzoylcinchonine d'un dépôt cristallin de cinchonine non attaquée et on l'évapore à siccité. Le résidu poisseux, légèrement coloré en jaune paille, est abandonné sous une cloche à acide sulfurique jusqu'à solidification complète. On le pulvérise alors et on le redissout dans l'éther absolu. La solution filtrée et convenablement concentrée abandonne au bout de vingt-quatre heures la benzoylcinchonine sous forme de cristaux.

Propriétés. — La benzoylcinchonine se présente en cristaux prismatiques incolores et inodores, accolés les uns aux autres pour former des masses radiées ayant un éclat gras. Insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther saturé d'eau, elle donne avec ces dissolvants des solutions sirupeuses qui peuvent rester

plus de six mois sans cristalliser. Beaucoup moins soluble dans l'éther absolu, elle cristallise facilement dans ce dissolvant. Les cristaux sont surtout nets si on ajoute à la solution étherée une ou deux gouttes d'eau de façon à ralentir la cristallisation. La benzoylcinchonine forme des cristaux anhydres qui se ramollissent à 103° et fondent à 105-106° (non corrigé) en un liquide incolore. Au point de vue chimique, elle se conduit comme la cinchonine, c'est-à-dire qu'elle se combine aux acides pour donner deux séries de sels : les uns basiques, les autres neutres. C'est donc, comme la cinchonine, une base diacide. Avec les éthers à hydracides elle donne comme cette dernière des produits d'addition contenant une ou deux molécules d'éther. Les propriétés alcalines de la base benzoylée sont cependant plus faibles que celles de la cinchonine ; c'est ainsi qu'elle sature difficilement les acides et que nous voyons son chlorhydrate neutre (avec 2HCl) perdre à 140-150° la moitié de son HCl pour se transformer en chlorhydrate basique (1). Sa composition répond à la formule $C^{38}H^{31}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2$ (2). Elle constitue le véritable éther benzoïque de la cinchonine considérée comme phénol ; car, si on chauffe vers 60-70°, sa solution alcoolique avec de la potasse, et, cela pendant vingt à trente minutes seulement, on la dédouble en acide benzoïque et cinchonine. La cinchonine, ainsi régénérée, possède, du reste, toutes les propriétés de la base pure y compris le pouvoir rotatoire (3).

La benzoylcinchonine agit sur la lumière polarisée ; mais tandis que la cinchonine est fortement dextrogyre, la base benzoylée est, au contraire, faiblement lévogyre.

Voici les résultats obtenus avec l'alcool absolu pour $t = 24^\circ$:

$$\alpha_p = -22^\circ, 26 (p=1); \quad -23^\circ, 95 (p=2); \quad -25^\circ, 35 (p=5).$$

Ainsi donc une réaction qui n'entraîne aucun changement dans la constitution chimique de la cinchonine, une simple éthérification a pour effet de faire passer le pouvoir rotatoire de la droite vers la gauche. Je dois dire que ce changement dans le signe de la rotation d'un corps après son éthérification ne constitue pas un fait isolé. Il a déjà été observé par M. A. Colson (*C. R.*, t. 114, p. 175) pour l'acide diacétyltartrique qui est lévogyre bien que dérivant de l'acide tartrique dextrogyre. L'examen des chiffres ci-

(1) Analyse du sel séché à 140-150° : Cl trouvé 8.52 ; calculé pour HCl 8.16.

(2) C trouvé 78.02-78.08 ; calculé 78.39. H trouvé 6.71-6.78 ; calculé 6.53.

(3) Trouvé $\alpha_p = +223^\circ, 1$ dans l'alcool absolu $p = 0,75$; $t = 17^\circ$. Dans ces conditions Oudemans (*Ann. d. Ch.*, t. 182, p. 33) a trouvé $\alpha_p = +223^\circ, 3$.

dessus montre, en outre, que le pouvoir rotatoire de la benzoylcinchonine, en solution alcoolique, augmente avec la concentration, tandis que c'est le contraire qu'on observe avec les bases du quinquina. Enfin, l'étude du pouvoir rotatoire de la benzoylcinchonine en solution dans les acides m'a conduit à des résultats curieux. On sait que, dans ces conditions, le pouvoir rotatoire des bases diacides du quinquina est supérieur à ce qu'il est quand on opère en solution alcoolique; et que, de plus, sa valeur atteint un maximum si on emploie pour une molécule de base un peu plus de une molécule d'un acide bibasique ou de deux molécules d'un acide monobasique (1). La benzoylcinchonine ne semble nullement se conformer à ces règles, mais bien aux suivantes :

1° En solution acide, son pouvoir rotatoire est inférieur à celui qu'elle possède en solution alcoolique;

2° Ce pouvoir rotatoire diminue quand la quantité d'acide augmente et peut même changer de sens.

Voici les résultats obtenus en employant pour une molécule de benzoylcinchonine :

I. 1 molécule HCl	$\alpha_D = -19,67$
2 molécules HCl.....	$\alpha_D = -16,72$
II. 1/2 molécule $\text{S}^{2\text{O}}\text{H}^2$	$\alpha_D = -17,18$
1 molécule $\text{S}^{2\text{O}}\text{H}^2$	$\alpha_D = +10,58$

J'ai opéré chaque fois avec 1/1000^e de molécule de benzoylcinchonine, soit 0^{gr},398, qui ont été dissous dans 10 centimètres cubes d'alcool à 90°; puis on a ajouté 10 ou 20 centimètres cubes d'une solution d'acide décinormale (la solution sulfurique contenant 4^{gr},90 d'acide $\text{SO}^3.\text{HO}$ par litre) et on a complété 30 centimètres cubes. Dans ces conditions $p=1.327$. La température $t=24^\circ$. L'emploi d'un dissolvant mixte (eau-alcool) est indispensable en raison des propriétés faiblement basiques de la benzoylcinchonine et du peu de solubilité dans l'eau de certains de ses sels.

Sels de benzoylcinchonine. — Ces sels se préparent en ajoutant à la benzoylcinchonine en solution dans l'alcool la quantité théorique d'acide nécessaire pour les produire.

Le *chlorhydrate basique* (2) $\text{C}^{38}\text{H}^{21}(\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^3)\text{Az}^3\text{O}^3.\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}^3$ s'obtient en dissolvant 10 grammes de base dans 10 centimètres cubes d'alcool à 90° et ajoutant à la solution un équivalent de HCl, soit environ 25 centimètres cubes d'une solution normale. En opé-

(1) OUDEMANS, *Annalen der Chemie*, t. 182, p. 33.

(2) Cl trouvé 7.62; calculé 8.16. Eau trouvée 7.94; calculée 7.68.

rant à chaud le sel cristallise par refroidissement, on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 30°. Il forme des tables incolores brillantes. C'est un corps très stable qui, chauffé à 140 ou 150° ne se colore pas et conserve sa teneur en chlore. Peu soluble dans l'eau, il se dissout très facilement dans l'alcool.

Le chlorhydrate neutre (1) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2 \cdot 2HCl + C^4H^6O^2$ se prépare comme le sel précédent, mais en doublant la quantité d'acide. La solution est évaporée en consistance sirupeuse et le résidu est séché sur l'acide sulfurique. Ce résidu est repris par l'alcool absolu qui abandonne le sel sous forme d'aiguilles brillantes renfermant une molécule d'alcool de cristallisation. On a signalé plus haut sa décomposition par la chaleur; aussi, pour le sécher, est-il nécessaire de l'exposer sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire; ce qui exige environ 250 heures. Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau ou l'alcool, mais beaucoup moins soluble dans l'alcool absolu.

Le bromhydrate basique (2) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2 \cdot HBr + H^2O^2$ se prépare comme le chlorhydrate correspondant. Il cristallise en aiguilles prismatiques incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Le chloroplatinate (3) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2 \cdot PtCl^4H^2$ est un précipité jaune formé d'aiguilles microscopiques peu solubles dans l'eau, même chaude et chargée de HCl. Desséché il forme des masses composées d'écailles brillantes à éclat doré.

Dérivés alkylés. — La benzoylecinchonine se combine facilement aux éthers à hydracides pour donner des composés qui cristallisent, en général, très facilement. Les dérivés suivants ont été préparés et analysés.

Le mono-iodométhylate (4) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2 \cdot C^2H^3I$, se prépare en ajoutant 5 grammes d'iodure de méthyle à une solution de 10 grammes de benzoylecinchonine dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. La réaction s'accomplit à froid. Au bout de quelques heures le liquide se prend en une masse de cristaux incolores baignés par une eau-mère jaune. Les cristaux sont essorés et purifiés par cristallisation dans l'eau ou l'alcool. Dans les deux cas ils sont anhydres et forment des prismes incolores assez volumineux. Ce corps est très peu soluble dans l'eau, même

(1) Cl trouvé 14.50; calculé 15.07. Perte de poids 9.65; calculée pour $C^4H^6O^2$ 8.89.

(2) Br trouvé 16.49; calculé 16.72. Eau trouvée 3.59; calculée 3.62.

(3) Pt trouvé 23.79; calculé 24.38.

(4) I trouvé 23.24-23.31; calculé 23.52.

bouillante ; il se dissout mieux dans l'alcool bouillant qui l'abandonne presque totalement en se refroidissant.

Le *diiodométhylate* (1) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2.2C^2H^3I$, se prépare en chauffant deux heures à reflux le composé précédent en solution dans l'alcool méthylique additionné d'un excès d'iodure de méthyle. Le liquide, après réaction, est évaporé à sec et le résidu est épuisé par l'eau bouillante qui s'empare de la combinaison diiodométhylée tandis que le monoiodométhylate non attaqué reste insoluble. On filtre après refroidissement et on évapore le liquide jaune citron obtenu. Quand la concentration est suffisante, le liquide refroidi laisse déposer un produit huileux jaune qu'on sèche sur l'acide sulfurique. Le diiodométhylate ainsi obtenu a l'aspect d'une masse cassante, résinoïde, brillante, possédant la couleur du bichromate de potasse.

L'*iodéthylate* (2) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2.C^4H^5I + H^2O^2$, se prépare en chauffant une heure à reflux un mélange de 10 grammes de benzoylcinchonine, 15 grammes d'alcool absolu et 6 grammes d'iodure d'éthyle. Le liquide rouge obtenu est évaporé à sec et le résidu est, après épuisement par l'eau bouillante, redissous dans l'alcool chaud. Par refroidissement l'iodéthylate cristallise ; on le purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool à 30° qui l'abandonne en aiguilles prismatiques, incolores, aplaties. Ce corps est très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, mais il se dissout bien dans l'alcool.

Le *bromométhylate* (3) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2.C^2H^3Br$, s'obtient en abandonnant un mélange de 8 grammes de benzoylcinchonine, 10 grammes d'alcool méthylique et 3 grammes de bromure de méthyle. Au bout de vingt-quatre heures le composé cristallise. On le purifie par cristallisation dans l'alcool à 30° qui le laisse déposer en petits prismes anhydres, incolores, aplatis, groupés autour d'un centre. A peine soluble dans l'eau, ce corps est très soluble dans l'alcool.

Dans tous ces composés il est facile de reconnaître l'existence du radical benzoyle en se servant de la réaction de M. Ferreira da Sylva [*Bull. de la Soc. chim.* (3), t. 8, p. 796 ; *Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. 20, p. 538].

(Travail fait au laboratoire de M. Jungfleisch, au Conservatoire national des Arts-et-Métiers.)

(1) I trouvé 36.32-36.31 ; calculé 37.24.

(2) I trouvé 22.21 ; calculé 22.92. Eau trouvée 2.43 ; calculée 3.14.

(3) Br trouvé 16.19 ; calculé 16.23.

N° 142. — Étude thermique des fonctions acides de l'acide camphorique; par M. G. MASSOL.

A. — J'ai employé l'acide camphorique purifié; son point de fusion est 180° (*Dict. de Wurtz*, 70°?; *Agenda du chimiste*, 176°; *Richter, Tabellen*, etc., 175-176°).

Sa solubilité dans l'eau est faible (4^{gr},2 pour 1000^{cc} d'eau à 8°); elle s'accompagne d'une légère absorption de chaleur: 1^e,87 (pour *pm* 200 gr. dans 24 litres).

Chaleur de neutralisation par la soude (j'ai dissous l'acide solide dans la soude convenablement diluée et fait la correction due à la chaleur de dissolution de l'acide):

1 ^{re} NaOH.....	+13,77 ^{cal}
2 ^e NaOH.....	+13,39
Total.....	+27,16

B. *Camphorate acide de soude*. — La dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, ne donne pas le camphorate acide de soude, mais bien des masses cristallines de camphorates acides de composition variable; les premiers cristaux déposés ont une composition très différente de ceux qui se déposent ultérieurement.

Je donne ci-dessous les résultats obtenus dans deux expériences: dans la première, les cristaux ont été simplement séchés sur des plaques poreuses; dans la seconde, effectuée sur 30 grammes d'acide camphorique, ils ont été desséchés à 110°.

	1 ^{re} expérience.		2 ^e expérience.	
	1 ^{re} cristallisation.	2 ^e cristallisation.	1 ^{re} cristallisation.	2 ^e cristallisation.
Acide camphorique.....	51.00	11.11	76.10	27.96
Camphorate neutre.....	31.16	62.84	25.36	73.47
Eau (par diff.).....	17.84	26.07	„	„

Ces nombres correspondent sensiblement aux formules suivantes:

I	$2C^{10}H^{16}O^4 \cdot C^{10}H^{14}O^4Na^2 \cdot 8H^2O$,
II	$C^{10}H^{16}O^4 \cdot 4C^{10}H^{14}O^4Na^2 \cdot 22H^2O$,
III	$4C^{10}H^{16}O^4 \cdot C^{10}H^{14}O^4Na^2$.
IV	$C^{10}H^{16}O^4 \cdot 2,5C^{10}H^{14}O^4Na^2$.

En présence de ces résultats, j'ai dû me borner à évaporer à siccité les solutions de camphorate acide et sécher le produit à l'étuve.

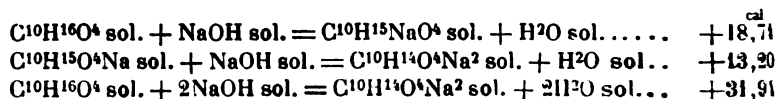
Chaleur de dissolution du sel anhydre

$$(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{Na}^2) (pm = 222^{\circ}, \text{ dans } 10^{\text{lit}}) + 4^{\text{cal}}, 37.$$

Il ne se dissout pas dans 6 litres d'eau, comme le font ordinairement les sels acides des diacides organiques.

C. *Camphorate neutre de soude*. — Ce sel cristallise par évaporation de ses solutions aqueuses avec 5 molécules d'eau ; il se déshydrate complètement à 110° . Il y a lieu de signaler une légère coloration jaune qui se produit au moment de la neutralisation et qui s'accroît pendant l'évaporation des liqueurs.

Le sel anhydre est très soluble dans l'eau ; il dégage une quantité de chaleur considérable $+15^{\circ}, 77$ (moyenne de 4 échant.) pour $pm = 244$ gr. dans 8 litr.).

D. *Chaleur de formation des sels à l'état solide :*

E. — Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux que fournissent les acides aromatiques à fonctions simples, ainsi que les diacides organiques déjà étudiés thermiquement.

*Chaleur de formation du sel de soude à partir de l'acide
et de la base solides.*

Acide benzoïque	$+17,4$	pour 2 mol.	$+34,8^{\text{cal}}$ (B.)
— ortho-phtalique		sel neutre	$+44,24$ (M.)
— méta-phtalique		"	$+39,12$ (M.)
— para-phtalique		"	$+38,42$ (M.)
— camphorique	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ NaOH. } +18,74 \\ 2^{\text{e}} \text{ NaOH. } +13,34 \end{array} \right\}$	"	$+31,94$ (M.)
— oxalique		"	$+53,03$ (B.)
— malonique		"	$+41,49$ (M.)
— iso-succinique		"	$+40,52$ (M.)
— succinique		"	$+40,02$ (Ch.)

1° Pour l'acide camphorique, la chaleur de formation totale ($+31^{\circ}, 94$) est plus faible que celle des autres diacides organiques à fonctions simples. Variable avec la position des carboxyles (1), la quantité de chaleur dégagée n'est jamais inférieure à $+38^{\circ}, 4$ (nombre minimum obtenu avec l'acide paraphtalique).

(1) Thèses pour le doctorat ès sciences (Paris 1893). — *Étude thermique des acides organiques*, p. 24.

2° Si l'on examine les chaleurs de combinaison successives avec la soude, l'on constate que la première est sensiblement égale à celle de tous les monoacides gras [en moyenne $+18$ cal. (1) et de l'acide benzoïque ($+17,4$), tandis que la seconde est notablement inférieure.

Il résulte de ces recherches que la deuxième fonction de l'acide camphorique est *thermiquement* plus faible que la fonction acide ($-\text{CO}^2\text{H}$) des acides organiques.

N° 143. — Sur la combinaison de matières albuminoïdes et d'hématines extraites du sang de divers animaux; par MM. H. BERTIN-SANS et J. MOITESSIER.

Nous avons donné récemment (2) un procédé permettant d'obtenir facilement, à l'aide d'hématine et d'une matière albuminoïde extraites du sang de bœuf, des solutions présentant tous les caractères spectraux de l'hémoglobine.

Nous venons d'appliquer ce procédé au sang d'autres animaux : le mouton et le poulet; bien que les hémoglobines de ces divers sangs présentent entre elles quelques différences (forme cristalline, solubilité...), les résultats obtenus ont été conformes à ceux donnés par le sang de bœuf.

Nous avons également cherché à combiner l'hématine d'un animal avec la matière albuminoïde extraite du sang d'un animal différent. Nous avons réussi en particulier à obtenir des solutions, présentant les apparences et réactions spectrales de l'hémoglobine, par la combinaison de l'hématine du bœuf avec la matière albuminoïde extraite soit du sang de mouton, soit du sang de poulet, ou inversement par la combinaison de la matière albuminoïde extraite du sang de bœuf avec l'hématine du mouton ou du poulet.

Nous nous bornons actuellement à signaler les résultats de ces recherches que nous proposons de poursuivre. Si, comme nous sommes en droit de l'espérer, nous parvenons à faire cristalliser l'hémoglobine que nous obtenons par synthèse, il sera intéressant de savoir, dans le cas de l'hématine et de la matière albuminoïde prises à des sangs d'animaux différents, quelle est celle de ces substances qui déterminera la forme cristalline de l'oxyhémoglobine.

(1) *Loc. cit.*, p. 17.

(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, 5 mai 1893.

N° 144. — Méthode pour démontrer rapidement le déplacement par l'oxygène de l'oxyde de carbone de la carboxyhémoglobine; par MM. H. BERTIN-SANS et J. MOITESSIER.

On sait que l'oxyde de carbone, qui déplace l'oxygène de l'oxyhémoglobine pour donner de la carboxyhémoglobine, peut être à son tour déplacé peu à peu de cette dernière combinaison par l'oxygène en grande masse. L'observation des spectres et l'action du sulfure d'ammonium ne permettent de démontrer ce déplacement que lorsqu'il est assez avancé et par suite au bout d'un temps assez long. Le procédé que nous allons décrire, beaucoup plus rapide, repose sur le fait suivant : En présence de soude et d'un réducteur, l'oxyhémoglobine donne très rapidement de l'hémochromogène, tandis que le spectre de la carboxyhémoglobine reste longtemps inaltéré. Donc, dès que, par l'action de l'air sur la carboxyhémoglobine, il se sera formé un peu d'oxyhémoglobine, on verra apparaître sous l'influence du réducteur et de la soude le spectre de l'hémochromogène; ce spectre, grâce à la position et à l'intensité si grande de l'une de ces bandes se différencie nettement de celui de la carboxyhémoglobine non transformée.

Mode opératoire. — Dans 50 centimètres cubes d'eau distillée verser 10 à 12 gouttes de sang saturé d'oxyde de carbone. Dans 10 centimètres cubes de la solution de carboxyhémoglobine ainsi obtenue on fait passer pendant 3 à 4 minutes un rapide courant d'air (1). Si on prélève 50 centimètres cubes de la solution ainsi traitée, et qu'on y ajoute un égal volume d'une solution à 20 0/0 de NaOH et 4 à 5 gouttes de sulfure d'ammonium, le liquide examiné sous une épaisseur de 2 centimètres environ présente *rapidement* le spectre de l'hémochromogène qui se détache *très nettement* du spectre très atténué de la carboxyhémoglobine non encore décomposée. — 5 centimètres cubes de la solution de carboxyhémoglobine non aérée traités dans les mêmes conditions par la soude et le sulfure d'ammonium ne commencent à présenter le spectre de l'hémochromogène qu'au bout d'une heure environ.

Grâce à la netteté de ces réactions spectrales, on peut facilement démontrer, par projection dans un cours, que l'oxygène en grande masse déplace l'oxyde de carbone de sa combinaison avec l'hémoglobine.

(1) Éviter la formation de mousse à l'aide d'un corps gras.

N° 145. — Sur la composition de la miellée du tilleul;
par M. L. MAQUENNE.

On sait que, pendant les années sèches, les feuilles de certains arbres se recouvrent d'une exsudation poisseuse, assez fortement sucrée pour attirer les insectes et qui peut parfois devenir assez abondante pour se réunir en gouttelettes sirupeuses qui tombent sur le sol. Cette sécrétion anormale s'observe surtout chez le tilleul et l'érable, dont les feuilles semblent alors comme vernissées; elle a reçu le nom de *miellée* ou *miellat*, à cause de sa saveur.

D'après la plupart des physiologistes, la production de la miellée serait l'œuvre d'un puceron qui vit alors en parasite sur la feuille et se nourrit de ses sucs; on assure même que, puisant dans les tissus de la plante une quantité de matière supérieure à ses besoins, il en projette l'excédant jusqu'à une certaine distance et donne ainsi lieu, sous les arbres atteint de miellat, à une sorte de pluie sucrée. Peut-être y aurait-il lieu de faire à ce sujet quelques réserves; le puceron dont il s'agit est assez rare pour que beaucoup de personnes n'aient pu même constater sa présence et, pour ma part, il m'a été impossible de le trouver dans un lot de feuilles de 100 kilogrammes, qui pourtant ont fourni 500 grammes de miellée, supposée sèche.

Il semble d'après cela, même en admettant que l'insecte en question soit difficilement perceptible à l'œil nu, qu'il y ait disproportion complète entre son poids et celui de la miellée qu'il est censé produire; peut-être sa présence n'est-elle que l'effet et non la cause du phénomène qui nous occupe; dans tous les cas, son parasitisme est fort anodin, car les feuilles atteintes de miellée conservent une fort belle apparence qui ne fait nullement songer à un état pathologique quelconque.

Quelle que soit d'ailleurs la cause de son apparition, la miellée est comparable par son origine aux autres exsudations végétales et il n'était pas sans intérêt de comparer sa composition chimique à celle des différentes mannes sucrées.

On doit à M. Boussingault un premier travail d'ensemble sur ce sujet, dont les résultats sont consignés dans le tome 5 de l'*Agronomie* (1869); dans ce mémoire, M. Boussingault considère la miellée comme un mélange de sucre ordinaire, de sucre interverti et de dextrine; le sucre peut même, d'après lui, cristalliser spontanément dans les sirops qu'on obtient en concentrant l'eau de lavage des feuilles, mais évidemment ces cristaux n'ont pas été

isolés, ni étudiés en dehors de leur eau-mère. Les seules raisons que donne M. Boussingault à l'appui de sa manière de voir, sont fondées sur l'abaissement de pouvoir rotatoire et sur l'augmentation de pouvoir réducteur que subit la miellée quand on la chauffe avec un acide étendu.

Ces raisons sont insuffisantes pour servir de base à une conclusion définitive, car le polarimètre et la liqueur de Fehling ne fournissent que quatre données, alors que le nombre des inconnues est infiniment plus considérable et lui-même indéterminé. Il est à remarquer d'ailleurs que M. Boussingault n'a jamais vu, après l'interversion de ses liquides, que des rotations à droite, ce qui n'est guère d'accord avec la présence admise d'une grande quantité de saccharose. J'ai pu moi-même vérifier ce fait, non seulement sur la miellée brute, mais aussi sur les différents produits qu'on peut en extraire par épuisement méthodique à l'alcool chaud ; il m'a semblé incompatible avec l'hypothèse précédente, et c'est ce qui m'a engagé à reprendre entièrement la question.

Plusieurs auteurs ont cru récemment pouvoir confirmer les résultats obtenus autrefois par M. Boussingault ; il me paraît inutile d'insister sur ces recherches qui toutes manquent de méthode.

Le miellat s'étant développé cette année sur presque tous les tilleuls, il était facile de s'en procurer. On est parti de 100 kilogrammes de feuilles, que l'on a lavées méthodiquement à deux eaux, à froid ; le liquide, après filtration et addition de chloroforme destiné à le maintenir en dehors de l'influence des microorganismes, a été ensuite concentré rapidement, sur le bain-marie, dans de larges capsules. On a ainsi obtenu 1 kilogramme de sirop brunâtre renfermant encore environ 50 0/0 d'eau et qui possédait une saveur franchement sucrée, avec un léger arrière-goût amer.

Ce sirop n'ayant aucune tendance à cristalliser de lui-même, on l'a soumis à l'action d'amorces cristallines provenant de divers échantillons de sucres ; toutes s'y sont dissoutes, à l'exception pourtant de la mélézitose, qui a même paru déterminer, dans son voisinage, l'apparition de quelques petites aiguilles prismatiques. Il y avait là une première indication : la miellée ne devait pas contenir de saccharose, mais bien vraisemblablement de la mélézitose ou un corps isomorphe de celle-ci.

Les sirops bruts ont été alors additionnés d'un peu d'alcool, qui a séparé une matière brune, d'apparence gommeuse, puis de noir animal. Le produit ainsi purifié cristallise spontanément dans l'espace de quelques jours, surtout en présence d'un excès d'alcool ; les cristaux se déposent dans ce cas, en partie sur les parois

des vases, en partie dans la masse pâteuse qui s'est réunie au fond.

Examiné au polarimètre, après dilution, le mélange montre un pouvoir rotatoire dextrogyre qui diminue presque de moitié par l'hydrolyse; en même temps son pouvoir réducteur devient double. Il renferme donc, par rapport à sa matière sèche, environ 50 0/0 d'un polyglucose ou d'un mélange de polyglucoses qu'il reste à déterminer et autant de sucre réducteur. Celui-ci paraît être surtout constitué par de la glucose ordinaire, car il donne, avec l'acétate de phénylhydrazine, de la phénylglucosazone reconnaissable à la disposition palmée de ses cristaux, et son pouvoir rotatoire reste à peu près invariable entre 20° et 40°, ce qui exclut la présence en proportion notable de la lévulose.

Pour ce qui est des cristaux qui se déposent des sirops additionnés d'alcool, il est facile de les isoler en décantant le liquide qui surnage et essorant la masse, délayée dans un peu d'esprit de bois, sous le vide de la trompe. On les purifie par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool faible, en séparant chaque fois, par le filtre, une petite quantité de matière gommeuse qui reste insoluble.

Le produit est alors parfaitement blanc, exempt de cendres, et homogène à l'examen microscopique; on a pu en extraire 100 grammes de la totalité du sirop mis en œuvre, soit environ 20 0/0 du poids de la matière sèche qui s'y trouvait contenue; ceci suppose une richesse sensiblement double, car, à cause de l'action dissolvante qu'exercent les différents sucres les uns sur les autres, à cause également de la présence de sels minéraux qui entravent la cristallisation, à cause enfin de l'hydrolyse inévitable qui détruit une partie de la matière au cours des concentrations, on ne peut guère compter, dans les traitements de ce genre, que sur la moitié du rendement théorique.

Le produit ainsi obtenu ne présente aucun des caractères propres à la saccharose; il se confond, au contraire, avec la mélézitose qui, comme on le sait, a été découverte par M. Berthelot dans la manne de mélèze; je m'en suis assuré en le comparant à un échantillon du mélézitose que j'avais préparé en 1888 avec la manne de l'*Alhagi camelorum*, de Tachkent (*Koum-tchakar* ou *tarandjehine*). On sait que le sucre cristallisable de cette manne a été identifié à la mélézitose de M. Berthelot, par M. Villiers (1); son étude chimique a été faite ultérieurement par M. Alekhine, qui démontra

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5^e série, t. 12, p. 43.

que la mélézitose est un isomère de la raffinose et qu'elle appartient à la classe des trioses $C^{18}H^{32}O^{16}$ (1).

Voici les principaux résultats de la comparaison de ces deux corps.

Fusion. — La fusion est également indécise; par une chauffe rapide ils se liquéfient l'un et l'autre un peu au-dessus de 150° ; posés en même temps sur le bloc, ils se comportent de la même manière et présentent tous deux la même consistance à la même température.

Pouvoir rotatoire. — Une solution renfermant 5 grammes de mélézitose vraie (anhydre) dans 50 centimètres cubes, m'a donné autrefois, dans un tube de 20 centimètres, une rotation à droite de $17^{\circ},73$. On en déduit $[\alpha]_D = 88^{\circ},65$.

Dans un tube de 22 centimètres, une solution de sucre de miellée contenant $5^{\text{gr}},952$ de produit anhydre pour 100 centimètres cubes, a donné de même une rotation à droite égale à $11^{\circ},63$, d'où l'on tire $[\alpha]_D = 88^{\circ},8$ (2).

Action des acides. — On sait que la mélézitose vraie s'hydrate lentement, par ébullition avec les acides forts étendus, et se change, d'abord en un mélange de glucose et de turanose $C^{12}H^{22}O^{11}$, puis en glucose pure.

Le sucre de la miellée se comporte de même : la solution précédente, marquant $11^{\circ},63$ au polarimètre, ne marquait plus, sous le même volume, que 7° après une demi-heure d'ébullition avec une quantité d'acide sulfurique correspondante aux 0,03 du poids total du liquide; celui-ci était alors un peu jaune, par suite d'un commencement d'altération de la glucose formée; il réduisait abondamment la liqueur de Fehling et donnait de la phénylglucosazone pure avec l'acétate de phénylhydrazine.

La rotation 7° correspond à 6,05 de glucose pour 100 centimètres cubes de liquide; il aurait dû s'en produire

$$\frac{180 \times 3 \times 5,952}{504} = 6,38.$$

La mélézitose de miellée s'hydrate incomplètement, comme celle de la manne d'Alhagi, par ébullition avec l'acide acétique dilué. Si à un pareil produit on ajoute de la phénylhydrazine, puis qu'on

(1) *Ibid.*, 6^e série, t. 48, p. 532.

(2) M. Villiers avait antérieurement fixé le pouvoir rotatoire de la mélézitose pure à $88^{\circ},5$. Il est possible que, malgré ses trois cristallisations successives, notre produit renferme encore une trace de gomme ou de dextrine à haut pouvoir rotatoire.

chauffe sur le bain-marie, on voit se précipiter rapidement des aiguilles de phénylglucosazone; si alors on sépare celles-ci par le filtre, le liquide se prend par le refroidissement en une masse semi-transparente, d'un beau jaune clair, formée d'aiguilles tordues, extraordinairement longues et fines, qui lui donnent une apparence gélatineuse et une consistance assez ferme pour qu'on puisse retourner le vase où elle s'est formée sans qu'elle se déplace.

Ce produit n'est autre que la phénylturanosazone, et son aspect, que j'avais déjà eu occasion d'observer en étudiant la mélézitose du Koum-tchakar, est assez frappant pour que je n'hésite pas à considérer cette réaction comme la meilleure et la plus caractéristique de toutes celles qu'on peut utiliser à la recherche de ce sucre.

Action de la phénylhydrazine et de la liqueur de Fehling. — Comme la mélézitose vraie, le sucre de la miellée ne réduit la liqueur cupropotassique qu'après ébullition avec un acide; l'acétate de phénylhydrazine le dédouble lentement et fournit un mélange de phénylglucosazone et de phénylturanosazone.

Tous ces caractères sont d'une concordance parfaite; j'ajouterai que les dissolutions sursaturées de sucre de miellat cristallisent rapidement au contact d'une amorce de mélézitose et que les cristaux qui s'y forment présentent au microscope le même aspect que ceux qui proviennent de la mélézitose du Turkestan.

Il m'a semblé inutile de compléter cette recherche par l'analyse élémentaire du produit et la mesure de son poids moléculaire; les rapprochements qui viennent d'être signalés suffisent en effet pour établir, sans hésitation possible, l'identité de notre produit.

En résumé, la miellée est essentiellement constituée par un mélange de mélézitose (environ 40 0/0) et de glucose, avec un peu d'un corps insoluble dans l'alcool, qui ne peut être qu'une dextrine ou une gomme dextrogyre, à pouvoir rotatoire élevé.

La présence de ce corps indéterminable rend inutile tout calcul relatif à la composition quantitative et même qualitative de la miellée, nous n'y insisterons pas davantage.

Remarquons, en terminant, que cet exsudat est singulièrement voisin, par sa composition, de la manne du mélèze et de celle de l'Alhagi; en effet, ces trois corps sont, jusqu'à présent, les seuls produits naturels où l'on ait reconnu la présence de la mélézitose.

Il serait intéressant de voir si le même sucre préexiste dans les tissus normaux du tilleul et des autres plantes à miellée: c'est une recherche que je me propose d'entreprendre aussitôt qu'il me sera possible.

N° 146. — Note sur la fermentation citrique;
par M. Charles WENNER.

Les fermentations acides provoquées par les champignons filamenteux ne sont connues que pour des cas isolés, et quoique le phénomène le mieux étudié de cette catégorie, la formation oxalique, puisse être de quelque intérêt, j'estime que la fermentation citrique en a davantage. En effet, d'après mes expériences et en observant les conditions les plus favorables, il se trouve que l'acide citrique est un produit de sécrétion de quelques moisissures. Ce phénomène est une fermentation dans le genre de celle provoquée par certaines bactéries qui sécrètent les acides acétique et lactique. L'acide citrique, répandu dans le règne végétal, n'a pas encore été observé comme produit de fermentation, et le nombre des acides organiques obtenus de cette façon est restreint. Les observations que j'ai recueillies dans cet ordre d'idées sont en substance les suivantes :

Si l'on abandonne des solutions sucrées, de composition déterminée, à l'action de certains champignons, ceux-ci transforment aussitôt une partie plus ou moins grande de l'hydrate de carbone en un acide qui, chimiquement, est identique à celui que renferme le jus de citron ; on l'obtient aisément sous forme cristalline. La production de cet acide citrique de fermentation n'est pas différente, dans ses traits les plus saillants, de celles par lesquelles on obtient les acides d'un autre genre ; mais les conditions jouent dans le cas particulier un rôle essentiel.

J'ai déterminé, pour le travail qui nous occupe, deux espèces de champignons, et il se trouve que nous sommes en présence d'organismes qui ont échappé à l'observation des savants, en partie, par la raison évidente de la petite dimension de leurs organes reproducteurs et, plus encore, à leur ressemblance macroscopique frappante avec les espèces ordinaires connues.

Ces moisissures apparaissent sur le terrain qui leur convient, sous forme de tissus verts, très compacts, dont on ne distingue de différence avec les espèces du *penicillium* que grâce au concours du microscope, différence caractérisée, d'ailleurs, par leurs caractères physiologiques. Les différences morphologiques des deux espèces similaires sont difficiles à trouver.

Je propose d'appeler ce genre nouveau de moisissures *citromycètes*, et je désigne ces deux espèces pour les distinguer par *C. pfefferianus* et *C. glaber* ; la première en l'honneur de M. le

professeur Pfeffer, à Leipzig ; la dernière par suite de l'aspect uni de la surface des tissus qu'elle présente.

Les spores de ces espèces sont très répandues dans l'air, de sorte que leur sélection par cultures dans différents endroits [à Hanovre et à Thann (Alsace)] me réussit fort bien. Je les ai eues aussi sous la main à Leipzig, quoique n'en connaissant pas la nature ; c'est à, soit dit en passant, en 1890, que je fis les premières observations concernant l'acide citrique, à l'Institut botanique.

Les liquides sucrés, les fruits, etc. fournissent un bon support pour ces moisissures ; on doit les rencontrer encore à la surface de substances de nature semblable, quoique je n'en puisse donner la preuve.

J'en ai étudié de très près la morphologie, l'histoire de leur développement, la physiologie ; ces observations se trouvent décrites ailleurs (1). Je ne relèverai ici que quelques points caractéristiques qui concernent l'acidification et la croissance par rapport au liquide nourricier, à la température et à l'oxygène.

Les solutions sucrées sont pour tous deux le terrain le plus propice, la matière première la plus favorable. L'énergie de croissance est telle, à la température convenable, qu'on ne connaît que peu d'organismes de ce genre comparables à eux. Il en est de même de la fermentation. Le manque d'oxygène exclut la germination et le développement des conidies, son atténuation arrête la croissance, le besoin d'oxygène de ces champignons est très marqué. Des traces d'acides minéraux agissent aussi défavorablement sur leur développement ; il n'en est pas de même de l'acide citrique libre qui est sans action dans des solutions atteignant de 5 jusqu'à 8 0/0 et que l'on rencontre très fréquemment dans les cultures. La durée de germination des conidies, conservées dans un endroit sec, dépasse un an ; les variations brusques de température détruisent en peu de temps les jeunes tissus.

Le procédé de dédoublement acide est influencé de différentes manières, il est intéressant à plusieurs points de vue, et peut être régularisé dans son abondance, à volonté. Il n'existe pas de rapport entre la fermentation et la croissance, car l'une peut se passer de l'autre. Des tours de mains de nature particulière, la présence de certains sels (chlorures), la saturation surtout de l'acide formé ne sont pas sans influence et accélèrent en général l'échange.

(1) Beiträge zur Kunstriess einheimischer Pilze truci neve Hyphomyuten als Erreger einer Citromusaure Gährung ; Mit 2 Tafeln Hannover 1893, Verlag der Hahnech1 Buckhanlung.

La périodicité provoquée par les relations déterminées que nous venons d'énumérer dans le cours de ce qui vient d'être dit, embrasse aussi les fonctions acides qui, suivant les circonstances, peuvent être de longue ou de courte durée.

Elles durent d'ailleurs aussi longtemps que les phénomènes vitaux sont en jeu dans l'intérieur du tissu. L'intensité est telle, si les proportions sont bien choisies, que 50 0/0 du sucre sont transformés en acide citrique. Un essai sur une certaine échelle comportant 11 kilogrammes de sucre produisit 6 kilogrammes d'acide. Il ne se forme pas dans ces conditions d'autres produits organiques secondaires.

La séparation d'une quantité d'acide citrique aussi importante n'exerce pas d'influence sur la croissance de l'organisme. Ce fait mérite d'être rapproché d'une observation analogue que j'ai faite à l'occasion de la fermentation oxalique (1).

Dans ce cas, l'acide carbonique se produit-il aux dépens de la molécule citrique? C'est une hypothèse probable, que je ne discuterai cependant pas ici, car la disparition finale de l'acide citrique pourrait être expliquée d'une autre façon. Je reviendrai ailleurs sur cette question, qui a son importance en ce qui concerne l'explication du phénomène de la respiration; elle offre peut-être plus d'intérêt que la simple discussion d'autres hypothèses.

La composition chimique de notre acide (chaîne à carbone anormale) rend la théorie de semblables phénomènes intéressante, mais ce n'est pas le lieu d'en parler, pas plus que de l'importance industrielle possible que peut avoir le procédé de fabrication de l'acide citrique, dont les résultats ne sont pas encore établis (2).

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 147. — L'oxonisation industrielle; par M. A.-M. VILLON.

Depuis quelques années un grand nombre de techniciens se sont mis à l'œuvre pour trouver un moyen pratique, économique, et ne

(1) EUTSTEHUNG, Formation d'acide oxalique et physiologie de l'action de certains champignons qui lui donnent naissance (*Botanische Zeitung*, 1891. Friedlaender, à Berlin).

(2) Des essais industriels ont été entrepris par M. A. Scheurer-Kestner aux fabriques de Thann, qui sont propriétaires des brevets. Ce sont les mêmes usines où, en 1826, C. Kestner fit la découverte de l'acide paratartrique.

présentant aucun danger pour la fabrication industrielle de l'oxygène ou de l'air ozonisé.

Tous se sont heurtés à des difficultés matérielles insurmontables. Nous-mêmes, dans nos différents modèles d'ozoniseurs construits et expérimentés, nous avons eu des mécomptes absolument imprévus et souvent sans solution pratique.

Nous venons de faire construire et breveter un ozoniseur basé sur un principe entièrement nouveau : l'emploi des courants à haute tension et à grande fréquence, découverts par Tesla.

Le courant est fourni par une dynamo, il passe ensuite dans un alterneur à grande fréquence et dans une série de transformateurs ou bobines isolées avec de l'huile.

L'ozoniseur est composé d'une série de plaques en cuivre, très rapprochées, isolées ou recouvertes de tissus ou de porcelaine d'amiante. De cette façon, on ne craint pas les inégalités de verre et sa rupture sous de fortes tensions.

Suivant le nombre de plaques contenues dans un ozoniseur, on emploie des courants de 100,000 et de 150,000 volts. Cependant, il est préférable de sectionner les plaques en séries, chacune actionnée par un transformateur à huile spécial donnant 75,000 volts.

Dans ces conditions, l'ozonisation de l'air présente de graves défauts, par suite de la formation de l'acide nitreux. L'oxygène s'électrise très bien si l'on a soin, au préalable, de le refroidir et de le dessécher.

L'emploi de hautes tensions, si dangereux avec les courants ordinaires, est absolument inoffensif avec les courants à grandes fréquences, comme M. Tesla l'a démontré dans les expériences publiques qu'il a faites. On peut impunément trancher les deux fils sans ressentir de malaise.

Nous reviendrons prochainement sur les applications industrielles des effluves à haute tension. Aujourd'hui nous n'avons voulu que signaler le principe que nous avons découvert : *l'ozonisation industrielle par les courants à grande fréquence et à haute tension.*

N° 148. — Sur les alliages; par M. KNERTZER.

M. Roberts-Austen a été chargé par l'*Institution of mechanical Engineers* de faire des études sur les alliages et de vérifier l'exactitude d'une hypothèse déduite par lui de la loi périodique de Newlands et Mendeljeeff, et qu'il énonce comme suit : « L'influence de petites quantités d'une impureté sur les propriétés mécaniques

d'un métal est proportionnelle au volume atomique de la matière étrangère. » Dans des rapports antérieurs, M. R. Austen avait montré qu'il en est ainsi pour l'or (à l'exception toutefois des cas où l'aluminium et le lithium sont les impuretés considérées), puis il s'est occupé du fer, en se servant des travaux d'Osmond ; enfin l'*Engineering* d'avril-mai 1893 donne en particulier le résultat des recherches faites sur le cuivre.

Il importe de remarquer que cette loi des volumes atomiques n'est susceptible d'application que lorsque la matière étrangère ajoutée conserve son individualité, c'est-à-dire lorsque le métal dissolvant n'en est pas saturé. Les études de Heycock et Neville, et les faits acquis par M. Austen, semblent prouver que ce n'est que bien au delà de 0.2 0/0 d'impureté que cette condition cesse d'être réalisée ; aussi s'est-on arrêté à ce dernier chiffre.

On ne s'est pas restreint à l'emploi de procédés mécaniques, qui seuls, donneraient lieu à des anomalies plus ou moins graves, mais on s'est servi aussi de la mesure des perturbations thermiques accompagnant toute transformation moléculaire. Les températures étaient mesurées avec le pyromètre électrique de M. Le Châtelier, et un dispositif spécial permettait d'obtenir des photographies des variations thermiques.

D'après Schützenberger, il semble probable qu'il existe une variété allotropique de cuivre, analogue à celle qu'on reconnaît pour le fer. D'autre part, il est admis qu'en soumettant le fer à des efforts qui amènent une déformation permanente, on le rend allotropique. Le cuivre le plus pur qu'on puisse obtenir, semble se comporter de même ; un effort qui le déforme, ou un recuit tendant à détruire les effets de cet effort, est accompagné de variations tellement considérables de sa résistance de rupture, qu'il est impossible d'assigner à cette résistance un chiffre déterminé.

Après beaucoup d'essais, on adopta pour les expériences, du cuivre électrolytique pur, et afin d'éviter la formation d'oxyde de cuivre dans le moulage des barrettes, on procéda de la façon suivante :

Des charbons de lampe à arc furent forés suivant leur axe, en ne laissant à l'une des extrémités qu'une ouverture très réduite ; puis ces tubes, l'orifice rétréci en haut, furent lutés verticalement au-dessus d'un creuset dans lequel on avait introduit le cuivre électrolytique pur. Le métal ayant fondu, on renverse le creuset, de façon à faire couler le cuivre dans les moules en charbon, en bouchant les petites ouvertures avec un bain de sable.

Pour préparer les divers alliages, on ajoute au cuivre pur, dans

le creuset, avant la fusion, un poids correspondant d'un alliage connu et on agite vigoureusement au moment de la liquéfaction.

L'analyse du cuivre pur a donné 99.99 0/0 de cuivre. On y a trouvé une trace de bismuth, 0.002 0/0, mais aucun des corps suivants : Pb, Ag, Sb, As, Sn, Fe, Mn, S, P. Sa conductibilité électrique était de 102, 100 étant celle admise pour le cuivre pur usuel.

Les barrettes étaient d'abord aplaties au marteau, chauffées au rouge, plongées dans l'eau froide et martelées jusqu'à section carrée; on répète ces opérations pour les rendre octogonales, et enfin on les rend cylindriques au laminoir, après quoi on les chauffe et retrempe une troisième fois.

Les essais à la traction faits sur ces éprouvettes ont été relevés sur des courbes et permettent de voir d'abord pour le cuivre électrolytique pur, l'augmentation de la résistance due au martelage et au recuit, à la trempe, à la température, etc. Cette résistance varie entre 12 et 29 kilogrammes par millimètre carré. La courbe relevée par M. Austen donne pour le cuivre électrolytique des résistances supérieures à celles indiquées par M. Le Châtelier pour du cuivre pur, mais également décroissantes avec la température.

Le cuivre avec moins de 0.05 0/0 de potassium, offre, après traitement identique, moins de résistance que le cuivre pur. Il en est de même pour le cuivre avec 0.2 0/0 de tellure. Une teneur de 0.2 0/0 d'arsenic fournit une courbe se tenant un peu au-dessus du cuivre électrolytique pur.

D'après M. Le Châtelier, la résistance du cuivre pur, travaillé et recuit, à 300° est de 14^{ks}, 7 par millimètre carré, tandis que celle du cuivre arsénical cité est de 19^{ks}, 8 à la même température. Ceci expliquerait la préférence accordée par les constructeurs de boîtes à feu des locomotives, pour les anciens lots de cuivre fabriqué avant qu'on ne sût éliminer complètement l'arsenic dans l'industrie. Le cuivre avec 0.5 0/0 d'arsenic, travaillé et recuit, donne une résistance encore supérieure.

On a fait des essais sur des cuivres à 1.2 et 1.5 0/0 d'arsenic, mais simplement moulés, sans travail ultérieur. La résistance est encore supérieure à celle du cuivre pur dans les mêmes conditions, mais elle diminue rapidement avec la température.

D'après M. Hampe, l'effet de l'antimoine serait encore plus marqué dans le même sens que celui de l'arsenic.

Passons à l'action du bismuth. Il y a là quelque chose de remarquable. Toutes les expériences ont montré que le bismuth diminue singulièrement la résistance. Une barrette à 0.10 0/0 de

bismuth, trop fragile pour être travaillée, présente à la température ordinaire une résistance d'environ 12^{kg} , 5 par millimètre carré, descendant à 200° à moins de 3 kilogrammes. Il n'y a pratiquement pas d'élongation avant la rupture. Une teneur de 0.02 0/0 de bismuth, ne confère qu'une résistance de 4^{kg} , 5 par millimètre carré. La faible quantité de 0.002 0/0 dans le cuivre type, donne de très faibles valeurs pour l'élongation au moment de l'arrachement.

Or, d'après la classification de Mendeljeef, le bismuth appartient à la même famille que l'arsenic et l'antimoine; son volume atomique 20.9 est, il est vrai, plus fort que celui de l'arsenic (13.2) ou celui de l'antimoine (17.9), mais l'action des trois corps devrait néanmoins avoir lieu dans le même sens. On pensa que des recherches thermiques pourraient expliquer cette différence.

Une série d'alliages, à teneur progressive en bismuth, fut analysée et fondue, puis laissée exposée au refroidissement. Les températures furent mesurées au moyen de la pile thermique, et on traça des courbes en prenant pour abscisses, les temps, et pour ordonnées, les températures, en commençant par le cuivre pur. La courbe du cuivre descend sans accident, à partir de la partie horizontale correspondant au dégagement de la chaleur latente; pour les alliages, au contraire, on a un second point inférieur de solidification, et ce point, sur chacune des courbes, se trouve à la hauteur de la température de fusion du bismuth. Il semble que, quelle que soit la richesse en bismuth de l'alliage, il reste toujours du bismuth liquide, avec peut-être un peu de cuivre, jusqu'à ce que la température de la masse soit tombée à 268° C, point de solidification du bismuth. La présence d'une matière fluide dans l'alliage, longtemps après sa solidification, est certainement la cause qui lui donne une structure cristalline si fragile.

Quelles sont les conclusions à en tirer, se demande M. Austen? Le volume atomique de l'élément ajouté a-t-il une influence prépondérante sur les propriétés mécaniques de la masse qui le renferme?

Dans le cas de l'or pur, cette hypothèse n'a contre elle que l'action anormale de l'aluminium et du lithium qui rendent l'or plus résistant que ne l'aurait fait supposer leur volume atomique. Cependant des expériences récentes ont montré que les relations de l'or et de l'aluminium sont tout à fait particulières; de plus, d'après la manière d'être de l'aluminium en solution, il semble que son atome n'est pas simple; le volume atomique est donc encore douteux.

D'autre part, les travaux d'Osmond démontrent l'influence du

volume atomique, en prouvant que la présence d'éléments à grand volume atomique accélère le changement du fer dur β en fer doux α , tandis que les éléments à faible volume atomique retardent cette transformation.

Pour le cuivre, deux causes amènent de grandes complications : 1° Le cuivre existe peut-être sous plus d'un état, et le passage d'un état à l'autre peut être déterminé par la présence de l'élément ajouté ; 2° Il est difficile d'assurer que tout le corps étranger ajouté est resté inoxydé dans la masse de cuivre. L'action réelle peut être masquée par celle du corps agissant comme réducteur.

Néanmoins, il est prouvé que le bismuth, le potassium et le tellure, tous de volume atomique supérieur à celui du cuivre, en diminuent beaucoup la ténacité.

L'arsenic lui donne de la résistance, mais il est certain que la limite d'élasticité et la ductilité sont fortement influencées par les éléments à grand volume atomique étudiés, et ceci est peut-être, au point de vue moléculaire, d'une signification plus grande que la variation de résistance à laquelle, en raison de sa simplicité, on s'est attaché à partir des premières expériences sur l'or.

N° 149. — Dosage du sucre dans la betterave. Méthodes anciennes et nouvelles. Sélection des betteraves porte-graines ; par M. H. PELLET.

La fabrication du sucre a fait de très grands progrès, non seulement dans la production du sucre même, mais encore dans toutes les branches qui y concourent.

C'est ainsi que la culture de la betterave a pris un développement spécial depuis la loi de 1884, et que la qualité de cette racine saccharifère s'est notablement élevée jusqu'à 13 et 14 0/0 en moyenne, alors qu'avant la loi de 1884 elle atteignait à peine 10 0/0, et 8 dans certains départements.

La chimie sucrière, elle-même, a fait de très grands progrès, et pour aujourd'hui nous parlerons de la question très intéressante et même principale, c'est-à-dire l'*analyse de la betterave*, au point de vue de la détermination du sucre qu'elle contient.

Anciens procédés. — Pendant très longtemps on a analysé la betterave par la *méthode indirecte*.

Pour cela on râpait la betterave à l'aide d'une râpe à main ou à vapeur, de constructions très diverses, et on pressait la pulpe. On recueillait le jus qui s'écoulait et on l'analysait de la manière suivante :

100 centimètres cubes de liquide, plus 10 centimètres cubes de

sous-acétate de plomb, agiter, filtrer et polariser au tube de 200 millimètres. D'après la déviation, on connaissait au moyen de

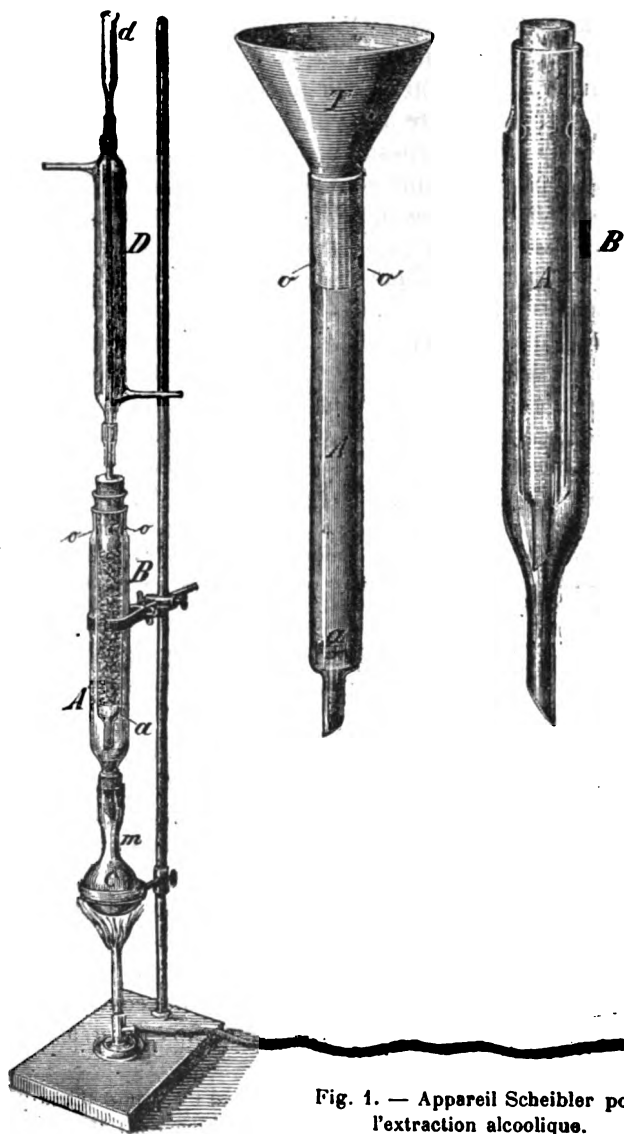


Fig. 1. — Appareil Scheibler pour l'extraction alcoolique.

tables, la quantité de sucre pour 100 centimètres cubes de liquide. Puis ayant déterminé la densité du jus, on ramenait l'analyse à

100 grammes. Enfin, on estimait qu'il y avait, d'après quelques dosages, 95 0/0 de jus en poids dans la betterave. Donc en multipliant la richesse du jus en poids par 95 on avait la richesse de la betterave.

On a également dosé le sucre par le procédé direct de Violette, c'est-à-dire en traitant par de l'eau acidulée un poids déterminé de betteraves et dosant le glucose formé par les liqueurs cuivriques.

Dès 1874, Riffard, et en 1878, le docteur Scheibler, étudièrent la question et proposèrent l'alcool pour extraire le sucre de la pulpe. Scheibler, surtout, étudia la question, particulièrement au point de vue de la fabrique de sucre, et proposa un extracteur particulier. Cette méthode reçut le nom de *Méthode par extraction alcoolique*.

On utilise, surtout en pratique, des extracteurs Soxhlet plus ou moins modifiés. Quelque soit le système, voici comment on opère :

On met le poids simple ou double normal de pulpe de betteraves, dans le corps spécial de l'extracteur, puis on met cet extracteur sur un ballon de 100 ou 200 centimètres cubes, contenant les deux tiers du volume d'alcool ordinaire.

A la partie supérieure on place un refroidisseur d'en importe quel système.

Le ballon plonge dans un bain-marie chauffé à l'ébullition. L'alcool s'évapore, se condense et retombe sur la pulpe. Le liquide s'élève jusqu'au-dessus du niveau de la matière, et alors, par une tubulure latérale l'alcool s'écoule par siphonnement en retombant dans le ballon. On continue le chauffage de façon à avoir huit à douze lavages intermittents.

On retire le ballon; par précaution on renouvelle l'opération avec deux ou quatre lavages seulement pour être assuré de l'épuisement.

Les liquides refroidis sont additionnés d'eau et de quelques gouttes de sous-acétate de plomb. On complète au volume de 100 ou 200 centimètres cubes. On filtre et on polarise au tube de 200 ou de 400 millimètres pour avoir la *richesse directe* pour 100 gr.

Ce procédé exige, au total, plus de deux heures avec les deux traitements successifs pour être certain du résultat.

On a proposé de remplacer ce traitement par extraction, par la *digestion alcoolique* à chaud. On mettait alors, toujours le poids normal (simple ou double), avec de l'alcool à 85° jusqu'à 100 ou 200 centimètres cubes. On chauffait au bain-marie vers 79 ou 80° pour avoir presque l'ébullition et on laissait digérer une heure environ. Refroidir, déféquer avec un peu de sous-acétate de plomb et filtrer. Polariser. Ce procédé est généralement abandonné par

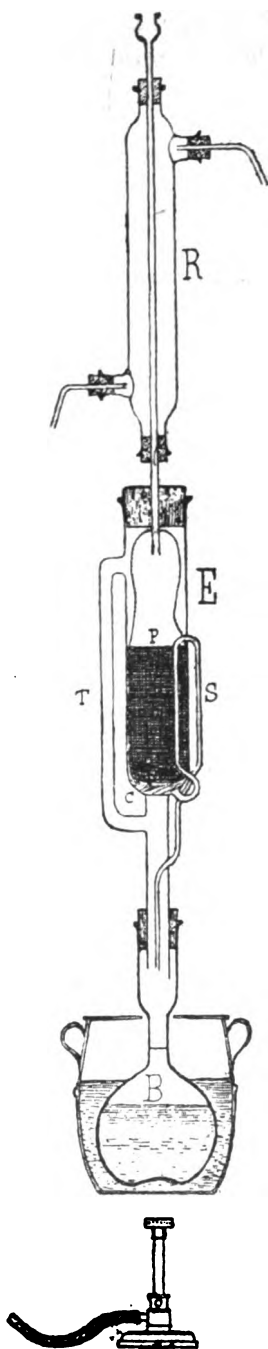


Fig. 2. — Extracteur alcoolique employé au laboratoire agricole de l'Etat, à Gembloux.

suite des erreurs auxquelles il donnait lieu — et de l'impossibilité de vérifier l'épuisement — surtout lorsqu'on n'avait à sa disposition que des pulpes grossières.

Le procédé à l'extraction alcoolique est resté en usage dans plusieurs laboratoires à l'étranger, mais tend à disparaître.

Sans avantages sur les procédés à l'eau, simples, rapides et peu coûteux, il a en outre plusieurs causes d'erreurs générales aux procédés alcooliques, et enfin les liquides alcooliques sont toujours difficiles à polariser.

Nouveaux procédés. — Les nouveaux procédés que nous avons particulièrement étudiés depuis 1887, reposent sur les principes suivants :

1° L'eau enlève tout le sucre d'un poids donné de pulpe :

2° Le sous-acétate de plomb principalement, enlève les mêmes substances étrangères polarisantes (autres que le sucre) que l'alcool et le sous-acétate de plomb en petite quantité ;

3° L'opération peut se faire avec de l'eau chauffée à 80 ou 90° sur de la pulpe plus ou moins grossière, ou bien à froid et instantanément avec de la pulpe spéciale régulière.

Le premier procédé de dosage est donc celui que nous avons désigné sous le nom de procédé par digestion aqueuse à chaud.

Il se pratique de la manière suivante :

De la pulpe grossière. — On l'obtient à l'aide des râpes ordinaires ; on en pèse le poids normal du sac-

charimètre en usage. On l'introduit dans un ballon de 200 à 205 centimètres cubes, de forme spéciale, dit ballon Pellet, et ce, au moyen d'un entonnoir métallique à large douille. On lave le tout avec un filet d'eau et on ajoute 4 à 7 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 28 et 30° B. On met au bain-marie bouillant durant une demi-heure en agitant de temps en temps. On complète après refroidissement à 200 centimètres cubes; on agite, on enlève au besoin les quelques bulles d'air par de l'éther. On

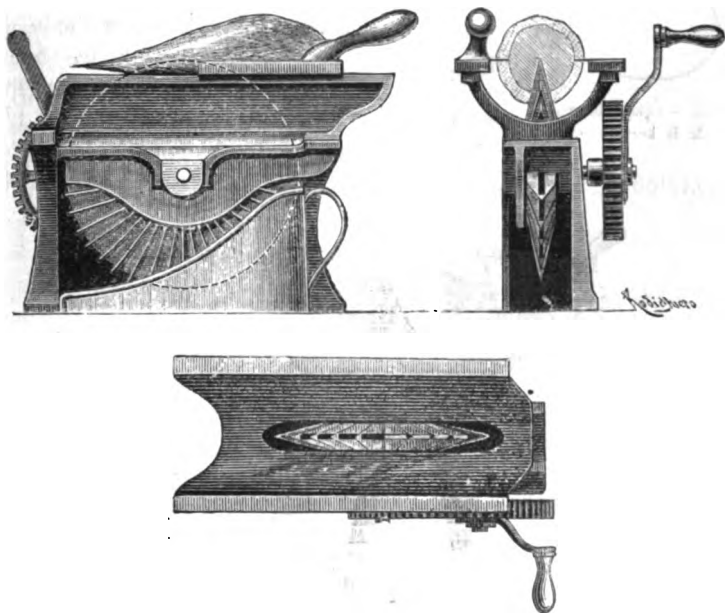


Fig. 3. — Râpe conique rationnelle à dents Pellet et Lomont; on remplace le disque conique par un autre à taille Keil.

filtre et on polarise au tube de 400 millimètres. On a la richesse réelle directe de la betterave, exprimée en sucre pour 100 grammes de matière normale.

Nous avons désigné notre second procédé sous le nom de procédé par *diffusion aqueuse instantanée et à froid*.

En effet, la *pulpe régulière et fine*, est traitée comme ci-dessus par de l'eau froide. On ne chauffe pas. On filtre de suite après avoir mis le sous-acétate de plomb et de l'éther en quantité suffisante pour abattre la mousse par agitation. Compléter à 200 centimètres cubes, pour le poids normal, etc. On voit que cette mé-

thode est très rapide et très simple, et en même temps n'exige que peu de réactifs.

Mais pour obtenir la pulpe régulière et fine, analysable à froid, voici comment on procède : généralement les râpes sont à tambours garnis de lames à dents de scie ou à tôles perforées comme les râpes de ménage.

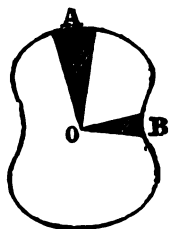


Fig. 4. — Échantillonnage de la betterave.

Toutes les pulpes résultant de ces appareils sont trop grossières pour être analysées à froid.

La pulpe spéciale est obtenue à l'aide de râpes taillées absolument comme les limes appelées *râpes* dans les laboratoires et qui servent à râper les bouchons ou le bois.

Ces râpes ont une forme spéciale pour l'échantillonnage des racines. C'est la râpe conique rationnelle de

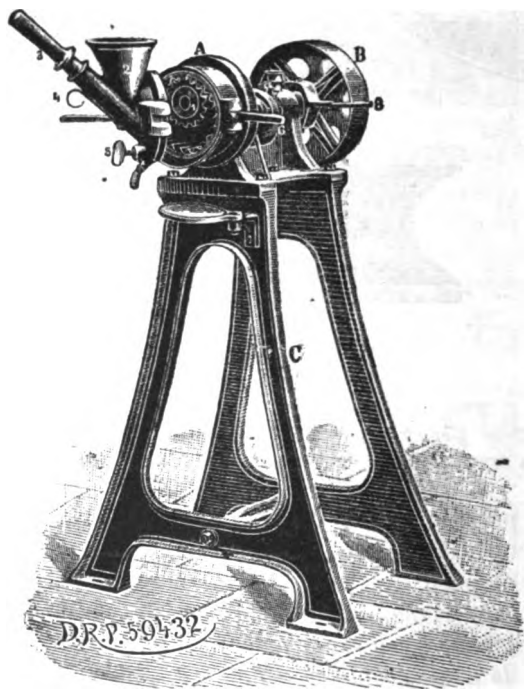


Fig. 5. — Appareil R. Keihle pour diviser les cossettes de betteraves en pulpe fine.

Pellet et Lomont, à taille Keil, qui est en usage maintenant dans les sucreries et les distilleries.

Si l'on veut analyser des morceaux de betteraves, on prend un appareil de Kheile, de Leipzig, qui divise la matière en pulpe analysable à froid, ainsi que les cossettes de betteraves qui tombent du coupe-racines.

On peut donc maintenant analyser par l'eau instantanément et à froid, les betteraves entières, les morceaux de betteraves et les cossettes fraîches.

Aussi notre procédé s'est-il rapidement répandu, surtout en Belgique, pour l'achat de betteraves à la richesse réelle.

Il y a lieu d'espérer que peu à peu ce procédé remplacera la méthode actuelle qui est basée sur la *densité du jus*, méthode qui a rendu de grands services, mais qui ne possède plus l'exactitude voulue pour les transactions de ce genre, étant donnée surtout la simplicité de notre procédé qui exige dans son ensemble, sauf la polarisation, moins de préparation pour ainsi dire que la méthode à la densité du jus.

Sélection des betteraves mères. — Pour maintenir la qualité de la graine de betteraves, on doit ne planter comme porte-graines que des sujets *sélectionnés*, c'est-à-dire ayant les formes voulues et une richesse déterminée. Pour la détermination de la richesse des betteraves mères, il y a eu beaucoup de procédés comme pour l'analyse de la betterave, mais différant cependant en pratique. En effet, avec la betterave à l'usine on a généralement un échantillon composé de plusieurs racines et on dispose de tout pour l'analyse. Les betteraves mères, au contraire, doivent être analysées *une à une* séparément et on ne peut enlever qu'un cylindre de matière pour ne pas détériorer le sujet.

Enfin il faut pouvoir faire *plusieurs milliers* d'analyses par jour pour avoir, après quelques semaines, assez de sujets pour la plantation de plusieurs hectares.

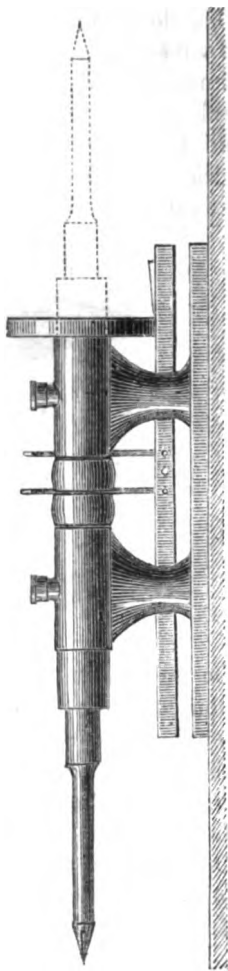


Fig. 6. — Foret-râpe Keil et Dolle pour l'analyse des porte-graines.

Nous ne parlerons pas des anciens procédés suivis. Nous décrivons seulement les deux systèmes suivis le plus généralement maintenant et qui reposent sur l'*analyse aqueuse à froid et instantanée de Pellet*.

Il y a le *système avec pesées* et le *système sans pesées*.

Dans le premier on utilise le foret-râpe Keil qui, tournant avec une vitesse de 1,500 à 2,000 tours à la minute, perfore la betterave à l'endroit voulu, tout en produisant de la pulpe spéciale. On recueille la pulpe par une disposition particulière du cône à baïonnette muni d'une tige terminée par un disque à peu près du diamètre intérieur du foret.

La pulpe est reçue dans une petite soucoupe numérotée.

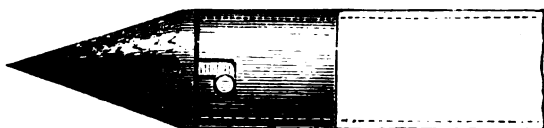


Fig. 6 bis. — Foret Keil et Dolle.

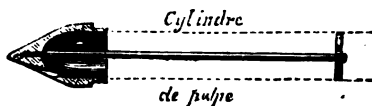


Fig. 6 ter. — Détail du cône et du ramasse pulpe du foret Keil et Dolle.

On en pèse le quart du poids normal, qu'on transvase dans un ballon de 50 centimètres cubes à l'aide d'un jet d'eau. On y ajoute 1 centimètre cube de sous-acétate de plomb, de l'eau et de l'éther (si besoin est, jusqu'à 50 centimètres cubes). On filtre après agitation; on polarise.

Le procédé *sans pesées* exige plus d'appareils.

On a d'abord une sonde qui enlève un cylindre de la betterave d'un diamètre de 14 à 15 millimètres environ. On découpe ce cylindre à l'aide d'un couteau à lames parallèles qui, réglé, donne sensiblement le quart du poids normal.

On passe ce cylindre coupé dans l'appareil Hanriot pour le transformer en pulpe. Un dispositif permet d'opérer rapidement ce râpage et de recevoir le tout dans un ballon de 100 centimètres cubes. Un courant d'eau nettoie l'intérieur très facilement.

On ajoute le plomb et l'eau jusqu'à 100 centimètres cubes, de l'éther; on filtre après agitation et on polarise.

La sonde et le couteau peuvent servir à faire 10 à 15,000 analyses par jour.

L'appareil Hanriot seulement 2,000 à 2,500. Donc, si on veut faire 10,000 essais, il faut quatre appareils au minimum.

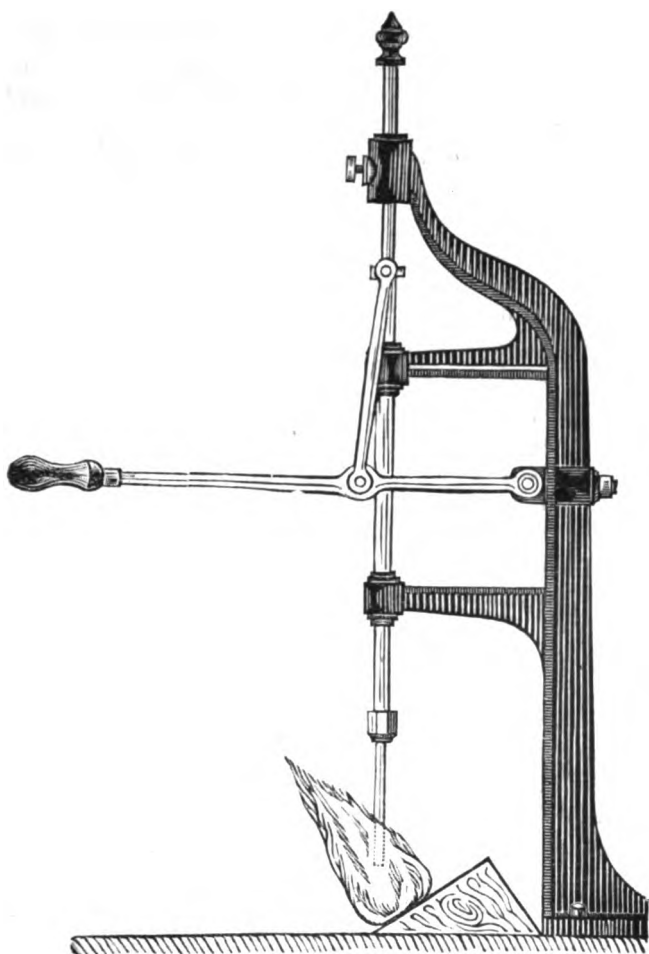


Fig 7. — Sonde de M. Lindeboom.

L'exactitude des deux procédés est sensiblement la même et on est sûr qu'avec le couteau on a découpé au moins sensiblement le poids voulu, tandis qu'il n'est pas facile de surveiller 8 ou 10,000 pesées faites par huit ou dix peseurs.

Le foret-râpe peut aussi perforer de 2,000 à 2,500 racines par jour.

Avec un nombre suffisant d'entonnoirs et de verres, on arrive à faire donc de 2,000 à 10,000 essais par jour, au moyen d'un personnel variant de 14 à 40 hommes, femmes et gamins.

Anciennement l'analyse coûtait de 6 à 8 centimes; aujourd'hui, elle coûte 3 à 4 centimes seulement. Il y a également avantage à faire beaucoup d'essais en un jour pour ne pratiquer la sélection que durant quelques semaines au lieu de la prolonger quelques mois.

Nous avons étudié aussi les dispositions d'ensemble pour éviter les erreurs et pour opérer très rapidement jusqu'à la fin de la polarisation.

A cet effet des casiers à 20 places sont utilisés pour les cylindres non coupés et coupés, pour les ballons et pour les verres contenant les liquides à polariser.

Chaque casier est numéroté et fait partie d'une série A ou B.

Enfin, au lieu de se servir du tube ordinaire au polarimètre, nous avons adopté *le tube continu de Pellet*, qui permet de passer à la polarisation 5 à 6,000 liquides à essayer en dix heures et avec *un seul polarimètre*.

Ce tube est très simple. C'est le tube ordinaire muni d'une tubulure d'entrée et d'une tubulure de sortie. A la première on adapte un petit caoutchouc qui plonge dans le liquide à aspirer.

A l'autre on adapte un tube de caoutchouc de 1 mètre à 1^m,50 de longueur et qui se rend dans un seau par exemple. Sur ce conduit on a placé une pince de Mohr à la hauteur de la table.

On remplit le tube continu avec de l'eau par le système du siphon. On ouvre la pince, on aspire, le liquide vient dans le tube, et après quelques secondes tout l'air est expulsé. On ferme la pince de Mohr. Pour introduire un liquide sucré, on le présente à la tubulure d'entrée, on ouvre la pince de Mohr, le siphon agit et on laisse pénétrer assez de liquide pour le *déplacement* total de celui qui existe dans l'intérieur du tube. On ne peut polariser, du reste, que lorsque le déplacement a été complet. Il faut de 3 à 6 fois le volume du tube. Les tubes nouveau modèle contiennent seulement de 6 à 7 centimètres pour une longueur de 400 millimètres.

On arrive ainsi à terminer 3 ou 4 polarisations à la minute lorsqu'on doit faire la lecture du vernier et être assuré d'un résultat parfaitement exact.

Mais pour les betteraves mères, où l'analyse n'a pas besoin

d'être faite avec autant de précision, on va plus vite. On ne lit pas le vernier, on apprécie du reste avec une grande approximation la division du degré et on inscrit le résultat pendant qu'on remplit le tube du liquide suivant à polariser.

En outre le saccharimètre lui-même est disposé de telle sorte que rien ne gêne l'opérateur et l'expérience a montré qu'on

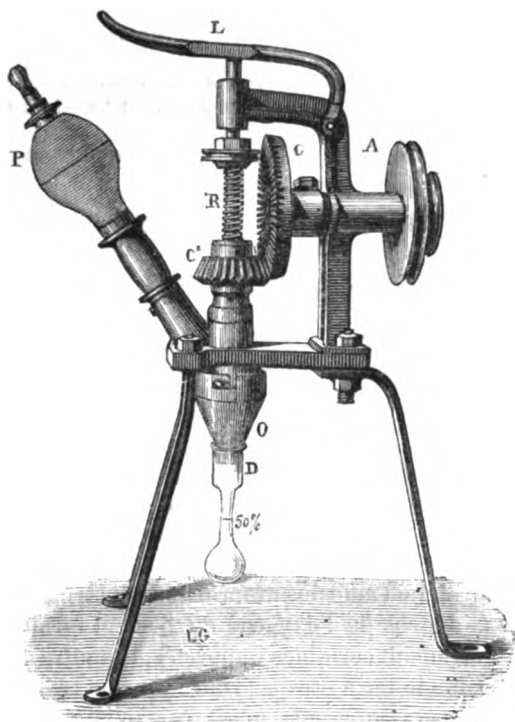


Fig. 8. — Appareil Hanriot pour réduire en pulpes fines les cylindres de betteraves pesées ou découpées par le couteau Pellet.

pouvait ainsi faire la lecture de plus de 3 à 4,000 essais par dix heures et sans fatigue pour un seul opérateur.

Pour tous les détails des opérations ainsi que pour la description des appareils, nous renverrons nos lecteurs à un mémoire que nous avons fait paraître dans les *Annales de la science agromique française et étrangère* (t. 4, 1893) et qui vient de paraître.

Nous ajouterons que nos procédés ont reçu des applications nombreuses dans les divers pays sucriers, et que notamment

M. Legras, de Besny-Loisy, et M. Lhôte à Aulnois-sous-Laon; M. Carlier à Orchies, M. de Vilmorin à Verrières, ont installé nos procédés pour la sélection de la betterave. Quant aux appareils et instruments qui servent à l'application de tous nos procédés, ils sont mis en vente par MM. Gallois et Dupont, 37, rue de Dunkerque, à Paris, qui ont bien voulu nous prêter leur concours en mettant à notre disposition tout le matériel dont il a été question dans cette note.

N° 150. — Procédés de fabrication de manganèse et de ferromanganèse sans carbone de MM. GREENE et WAHL.

L'effet du manganèse sur les propriétés des fers et des aciers, a été jusqu'à présent fort controversé.

Il est du reste difficile de l'apprécier exactement, car les méthodes usuelles d'introduction de ce métal dans les produits de la sidérurgie ont toujours pour résultat d'ajouter non seulement du manganèse, mais surtout du carbone. Et en effet, les matières manganésées utilisées sont des alliages de fer et de manganèse, spiegel ou ferro-manganèse, fabriqués au haut fourneau pour arriver à un prix assez bas et être accessibles à l'industrie. Or, à cause de l'affinité du carbone pour le manganèse, on n'obtient ainsi que des produits carburés; les ferro-manganèses à 70 ou 80 0/0 de Mn contiennent de 6 à 7 0/0 de carbone.

Ces alliages sont le plus souvent employés, comme on le sait, dans la fabrication de l'acier non pour lui fournir du manganèse, mais pour le purifier à l'aide des propriétés réductrices de ce métal, qui s'oxyde aux dépens de l'oxygène du bain et forme une scorie très fusible; entraînant certaines impuretés, le soufre entre autres, et de plus, lorsque le fer a été décarburé pour lui restituer du carbone. Toutefois ce dernier effet n'est pas toujours désirable; il arrive qu'on ait à fabriquer certaines catégories d'acier peu carburé (cela s'est présenté pour des minerais phosphoreux); et on n'est plus, avec l'alliage souvent variablement carburé, absolument maître de la proportion du métalloyde. On s'est bien servi quelquefois de manganèse siliceux, qui a donné satisfaction, mais le prix en était trop élevé pour permettre un usage courant.

Le ferro-manganèse avec peu ou point de carbone, à un prix raisonnable serait dans ces circonstances d'un grand secours. Outre la fabrication ordinaire, on pourrait ainsi faire des aciers ou des ferromanganèses avec des teneurs en carbone réglables à volonté, et peut-être ces nouveaux composés offrirait-ils certains avantages. Une indication dans ce sens semble résulter des études de

M. Howe sur l'acier au manganèse (au-dessus de 8 0/0 de Mn), préparé par M. Hadfield, en versant du ferro-manganèse fondu dans de l'acier tout à fait décarburé.

Il a été possible d'obtenir des aciers à 12 et 15 0/0 de Mn avec de 0,9 à 1,2 0/0 de carbone seulement. Cet acier refroidi simplement à l'air est cassant et aigre, mais si on le trempe à l'eau froide, au lieu de devenir plus cassant comme l'acier ordinaire, il devient à la fois très résistant et ductile et on a pu l'étirer en fils de 1/4 de millimètre de diamètre, au laminoir ou à la forge, il se comporte alors comme de l'acier ordinaire à 1,25 0/0 de carbone. Étant donné le carbone contenu, on ne peut se prononcer sur les qualités dues au manganèse seul, mais il est à remarquer que la trempe produit sur les deux aciers un effet absolument inverse. Il serait fort intéressant d'en savoir la raison et l'avantage de fabriquer des produits nouveaux à teneur variable en carbone, au moyen de ferro-manganèse décarburé ou de manganèse pur, paraît évident.

Aussi cette question est-elle depuis longtemps à l'étude.

Divers procédés ont été proposés qui peuvent se diviser en deux groupes : 1° réduction d'un oxyde de manganèse par le carbone, ou électrolyse avec anode de carbone, on obtient toujours un produit carburé ; 2° extraction du métal, des chlorure, fluorure, etc. au moyen du sodium. Ces produits sont bons, mais trop coûteux.

MM. Greene et Wahl (*Franklin Institute Transactions*), ont voulu faire du manganèse suffisamment pur pour les usages industriels, et pour éviter l'emploi d'un excès du réducteur, leur première préoccupation a été d'opérer sur du protoxyde de manganèse (MnO), débarrassé de fer.

La séparation magnétique du fer n'a pas réussi ; les méthodes électrochimiques étaient trop lentes ; les meilleurs résultats ont été obtenus en mettant le minerai pulvérisé à digérer dans une solution à 30 0/0 d'acide sulfurique, qui laisse le manganèse pratiquement indemne. Cette première dépense, disent les auteurs, n'est pas très forte, car on peut avec de la ferraille transformer l'acide en sulfate commercial.

Théoriquement, on pouvait réduire l'oxyde par le charbon et se débarrasser de ce dernier en fondant avec de l'oxyde MnO ; en fait il n'en a pas été ainsi, et on en déduit qu'il s'était formé un carbure défini Mn^3C (M. Moissan a conclu aussi à l'existence du carbure défini de Mn). Il fallait donc trouver un autre réducteur. On a choisi l'aluminium. L'opération ne pouvait se faire dans un creuset de graphite ; au creuset de terre réfractaire, on recueillit

toujours du manganèse silicieux (jusqu'à 12 0/0 de Si), enfin avec un garnissage de magnésie, on eut du métal, de composition : Mn 96,5 0/0, Fe 2 0/0, Si 1,5 0/0, assez pur pour l'industrie, de couleur gris d'acier, avec reflet rosé. Il ne s'oxyde pas à l'air humide, différent en cela du carbure. Le poids spécifique moyen est de 7,32.

Le protoxyde MnO était préparé en réduisant MnO^2 avec un gaz réducteur, avec quelques précautions pendant le refroidissement, puis on mélangeait avec le poids d'aluminium déterminé par la réaction.



Avec un gramme d'aluminium on a eu en moyenne 2^{gr},60 de Mn au lieu de 3 grammes, soit 85,5 0/0 du rendement théorique. En comptant l'aluminium à 66 fr.35 le kilogramme, les frais s'élèveraient à 35 fr. 75 environ pour un kilogramme de manganèse pur.

Ce prix de revient est donc régi par celui de l'aluminium, et il est difficile d'affirmer que ce dernier pourra être très sensiblement réduit; le manganèse serait donc cher pour la pratique courante, et à moins qu'on ne s'en serve pour des produits tout à fait spéciaux, il est douteux que ce procédé prenne jamais une grande importance industrielle. Au point de vue théorique, il présente beaucoup d'intérêt et il permettra en tout cas d'étudier à fond les propriétés d'alliages manganésés.

Reconnaissant le point faible de leur méthode, MM. Green et Wahl ont continué leurs recherches sur les réducteurs possibles de l'oxyde de manganèse, et leur attention a été attirée sur le silicium, qui donne, avec MnO une réaction suffisamment exothermique.



Quelques propriétés du silicium, dans cet ordre d'idées, avaient été décrites par Gore et par Warren. Mais, si le silicium, sous sa forme élémentaire est un produit coûteux, les siliciures métalliques sont relativement abondants, et faciles à produire, exemple : le siliciure de fer qu'on fabrique au haut fourneau. Ces siliciures agiront-ils dans le sens désiré ? Certains faits, tels que la réduction des oxydes de fer par le silicium des fontes au four Martin, l'emploi du cuivre silicieux pour annihiler l'action nuisible de l'oxyde de cuivre dans les coulées de ce métal, prouvent qu'il en est bien ainsi.

Le ferro-silicium, fabriqué en grand pour les besoins des fondeurs contient du fer ou du fer et du manganèse (silico-spiegel),

avec 10 à 15 0/0 de silicium et peut ne pas avoir plus de 1 0/0 de carbone. Son prix n'est pas très élevé, une centaine de francs par tonne.

Pour fabriquer du ferro-manganèse, on choisit du ferro-silicium ou un silicospiegel convenable, on le chauffe dans un four ou un creuset à garnissage basique, on y ajoute un poids déterminé d'oxyde de manganèse MnO ou Mn^2O^3 avec lequel on a mélangé une base scorifiable. Le silicium réduit MnO , la silice forme un silicate fusible, le manganèse et le fer s'allient. Il faut compter qu'une certaine proportion de manganèse sera scorifiée. Comme exemple, on a traité 45^k,4 de ferrosilicium à 10 0/0 Si et 1 0/0 C; avec 31^k,7 de MnO et 22 kilogrammes de CaO , on a obtenu 58^k,11 d'alliage tenant : fer, 70 0/0; Mn, 29 0/0; C, 0,77 0/0; Si, traces. On a un rendement de 66 0/0 en manganèse.

On pourra donc, à l'aide de ce composé, fabriquer des aciers, au manganèse ou non, avec des teneurs très basses en carbone.

MM. Green et Wahl ont fait, de cette façon, du ferronickel à base de 50 0/0 de nikel, du ferrochrome avec 20 0/0 de chrome, des alliages à 20 0/0 de tungstène pauvres en carbone.

Jusqu'ici, on n'a opéré qu'au laboratoire. mais il ne paraît pas y avoir d'obstacle sérieux à réaliser le procédé en grand. Quoiqu'aucun chiffre de dépenses n'ait été cité, le ferro-silicium n'atteignant pas un prix élevé, et la préparation antérieure du minerai de manganèse n'étant plus aussi indispensable, on arrivera sans doute à un total de frais assez bas pour que les applications pratiques voient s'étendre devant elle un champ assez vaste, étant donné surtout que ces réactions du silicium conviennent à bien d'autres métaux, et que l'on pourra ainsi opérer la réduction de nombreux oxydes sans employer le charbon et produire des alliages nombreux et utiles.

N° 151. — Amélioration des huiles; par M. A.-H. VILLON.

L'amélioration des huiles est un problème qui est poursuivi depuis longtemps par les fabricants et les vendeurs. Dans l'industrie, on améliore bien les vins, les alcools, les liqueurs, pourquoi n'améliorerait-on pas les huiles à bouche, qui se consomment en très grande quantité, dont les goûts sont très différents et dont l'arome peut varier ou être masqué par une cause quelconque.

Bien des moyens ont été essayés, mais bien peu ont été adoptés. Nous nous contenterons de signaler les essais tentés dans

cette voie, et nous terminerons par l'exposé du procédé simple que nous proposons.

Le chauffage simple à 60-75° n'a rien donné de bon, si ce n'est une disposition de l'huile à rancir, le chauffage rapide à 75° et le refroidissement brusque n'a déterminé aucun changement.

L'ozonisation oxyde l'huile et lui communique ainsi un défaut très sensible. L'électrisation simple n'a donné aucun résultat.

L'oxygénation par pulvérisation de l'huile dans une atmosphère d'oxygène donne des effets appréciables ; le goût de l'huile d'olive est plus fin, plus moelleux. L'oxygénation par l'action de l'oxygène pur, sous pression de 5 à 6 atmosphères, donne des résultats analogues.

L'oxygénation est donc l'opération qui agit favorablement. Nous avons cherché si, parmi les produits oxygénés *non nuisibles* à la santé, il ne s'en trouverait pas un qui, étant ajouté à l'huile, l'oxyde lentement et n'agisse que sur ses principes accessoires et non sur sa substance même.

Nous avons reconnu que l'eau oxygénée se trouvait dans les meilleures conditions. Nous avons alors élaboré le procédé suivant, qui est très simple, pour l'amélioration des huiles.

Dans une cuve en bois, on verse l'huile à traiter ; on l'additionne de 1 0/0 d'eau oxygénée à 12 volumes ; on agite fortement pour bien émulsionner la masse et on abandonne au repos pendant 5 à 6 heures. A ce moment, on chauffe l'huile à 50-60°, très progressivement, pendant 1 heure. On abandonne ensuite jusqu'au lendemain. On recommence l'opération. Finalement, on ajoute un peu d'eau, on laisse l'huile se clarifier, on la filtre et on la met en tonneau. L'huile a changé de goût et d'odeur. Pour les huiles réfractaires, on peut recommencer deux fois le même traitement. On peut traiter de cette façon les huiles rances, les huiles ayant le goût de terroir, les huiles vieilles, etc., etc.

Les frais de traitement ne dépassent pas 1 fr. 50 par hectolitre.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

Sur les fluorures de zinc et de cadmium ; C. FOULENC (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 581). — Le fluorure de zinc

ZnF_2 peut s'obtenir anhydre et cristallisé (Marignac ne l'avait obtenu qu'à l'état amorphe) par un des procédés suivants :

- 1° Action de l'acide fluorhydrique anhydre sur le zinc ;
- 2° Action du même corps sur le chlorure de zinc fondu ;
- 3° Action du même corps sur l'oxyde de zinc et le fluorure hydraté.

Le fluorure de zinc se présente sous l'aspect de fines aiguilles incolores et transparentes. Elles polarisent fortement la lumière et semblent appartenir au système monoclinique ou peut-être triclinique. Sa densité est de 4,84 à 15°.

Peu soluble dans l'eau froide, sa solubilité augmente avec la température. Il est insoluble dans l'alcool à 95°.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique le dissolvent à l'ébullition.

Le fluorure de zinc est réduit au rouge par l'hydrogène, qui entraîne des vapeurs de zinc.

Calciné à l'air, il se transforme en oxyde de zinc.

La vapeur d'eau, au rouge, donne lieu à la même réaction.

L'acide sulhydrique gazeux, passant sur le fluorure de zinc chauffé, le décompose en sulfure de zinc et acide fluorhydrique.

L'acide chlorhydrique gazeux donne, dans les mêmes conditions, du chlorure de zinc.

Fondu avec les carbonates alcalins, il se forme de l'oxyde de zinc et un fluorure alcalin.

Le fluorure de cadmium se prépare anhydre et cristallisé par des procédés analogues. Lorsqu'il a été porté à une haute température, il se présente sous l'aspect d'une masse incolore, translucide et craquelée, qui s'émiette en petits fragments à cassure conchoïdale.

Sa densité est de 6,64.

Assez soluble dans l'eau, il est insoluble dans l'alcool à 95°.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique le dissolvent à l'ébullition.

La solution sulfurique, évaporée au bain de sable, abandonne du sulfate de cadmium anhydre et cristallisé. Ce composé est formé de petits prismes incolores, très brillants, qui se ternissent peu à peu à l'air.

Le fluorure de cadmium est réduit au rouge par l'hydrogène.

Calciné à l'air, il se transforme intégralement en oxyde de cadmium.

La vapeur d'eau, au rouge, donne lieu à la même réaction.

L'hydrogène sulfuré, passant sur du fluorure de cadmium,

légèrement chauffé, le décompose en sulfure jaune de cadmium et acide fluorhydrique ; l'acide chlorhydrique gazeux donne, dans les mêmes conditions, du chlorure de cadmium. Cette réaction, qui a lieu bien plus facilement que la réaction inverse, explique pourquoi on n'obtient pas la transformation complète du chlorure de cadmium en fluorure.

Les carbonates alcalins fondus le décomposent en oxyde de cadmium et fluorure alcalin.

P. A.

Pouvoir éclairant des flammes de gaz ; V.-B. LEWER (*Chem. Soc.*, t. 61, p. 322). — On peut conclure des nombreuses expériences citées que l'intensité lumineuse est due surtout à la formation d'acétylène pendant la combustion. Toutes les causes qui faciliteront ou entraîneront cette formation feront monter ou baisser le pouvoir éclairant.

Une plus grande proportion d'oxygène sera nuisible, parce que les carbures seront brûlés avant d'avoir pu donner naissance à de l'acétylène.

L'azote, en diluant les gaz, nécessitera une température plus élevée pour la même formation, et, d'autre part, s'il peut s'en former, il faudra une plus haute température pour la décomposition ultérieure.

Dans un bec Bunsen, l'air introduit agira moins comme masse refroidissante que comme corps oxydant élevant la température par une combustion plus énergique. L'azote et l'oxygène agissent dans le même sens pour diminuer le pouvoir éclairant ; mais, à partir d'une certaine quantité, l'oxydation devient le principal facteur, et l'azote cesse d'avoir une influence par lui-même. P. A.

Température de la vapeur provenant d'une solution saline bouillante ; JOJI SAKURAI (*Chem. Soc.*, t. 61, p. 495). — Ces recherches confirment l'opinion de Gay-Lussac, Faraday, Wüllner, Maguen et infirment celle de Rudberg, et de Müller : la température de la vapeur qui s'élève d'une solution alcaline bouillante est exactement celle de la solution et non point celle qu'aurait le dissolvant pur s'il bouillait sous la même pression.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 152. — Sur une nouvelle réaction de l'éserine et sur une matière colorante verte dérivée du même alcaloïde; par M. A.-J. FERREIRA DA SILVA.

En 1890, nous avons annoncé le fait que l'éserine était le seul alcaloïde du groupe benzénique ammoniacal, qui donnait après le traitement par l'acide nitrique fumant de densité 1,4 et l'évaporation jusqu'à siccité, un résidu vert sur les bords (1).

En étudiant de plus près cette réaction de coloration, nous avons constaté que la production de la couleur verte par l'action de l'acide azotique se prêtait à merveille à l'identification de très petites quantités d'éserine.

Voici les conditions pour bien réaliser la réaction et quelques propriétés intéressantes de la matière colorante obtenue.

On prend un petit fragment d'éserine ou d'un de ses sels, de la grandeur d'un petit grain de sable, qu'on place dans une petite capsule de porcelaine, et que l'on dissout dans une ou deux gouttes d'acide nitrique fumant; on obtient alors une solution jaune claire qui par l'échauffement au bain-marie tourne successivement au jaune foncé et après à l'orangé, mais si l'on évapore à siccité en agitant le mélange avec une petite baguette en verre, jusqu'à élimination de presque tout le liquide, on remarque, une ou deux minutes après complète exsiccation, la couleur du résidu qui était jaune foncé passe au vert pur.

La matière verte produite dans cette réaction est soluble dans l'eau et plus encore dans l'alcool concentré; et ses solutions parfaitement vertes, pas fluorescentes, abandonnent par évaporation la matière colorante inaltérée.

Elle se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur verte et la solution n'est pas fluorescente.

(1) *Comptes rendus*, 1890, t. 111, p. 348 et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1820, t. 4, p. 473.

Si l'on fait tomber une goutte d'acide nitrique sur le résidu vert de l'évaporation placé dans le bain-marie, on remarque que le résidu passe au bleu dans les points qui ne sont pas directement atteints par l'acide et que l'on obtient une solution rouge violette qui passe quelque temps après au jaune verdâtre. La solution de la matière dans l'acide azotique étendu, à chaud, est très nettement fluorescente, elle présente la couleur rouge de sang à la lumière incidente et est jaune verdâtre par transparence.

L'ammoniaque ne change pas la couleur du résidu.

La solution aqueuse de la matière verte, examinée au spectroscope, est caractérisée par deux bandes d'absorption; l'une, la plus nette, placée dans le rouge, entre λ 670 et λ 688; et l'autre, plus large, mais à bords moins nets, occupant une partie de l'indigo et du violet, surtout entre λ 400 et λ 418. On remarque encore une très faible bande dans l'orangé.

La solution de la même matière dans l'alcool à 90° offre les mêmes caractères spectroscopiques avec plus de netteté.

La solution sulfurique ne diffère pas par ses caractères spectroscopiques, de la précédente.

La réaction qui nous a conduit à la découverte de cette matière verte est très sensible; elle permet de révéler la présence de 0^{er},005 d'alcaloïde; elle doit être placée à ce point de vue, au même rang que les plus sensibles qu'on connaissait jusqu'à ce jour.

On voit donc qu'il s'agit d'une matière verte spéciale, qui est bien définie par ses caractères optiques.

On connaissait déjà une matière bleue dérivée de l'éserine (bleu de physostigmine, *physostigmine bleu*), isolée par M. A. PETT (1), après le traitement de l'alcaloïde par l'ammoniaque et, dont les caractères spectroscopiques ont été étudiés par MM. BRASCH et ÉBER (2); et une matière colorante rouge, nommée rubrésérine par M. DUQUESNEL, et obtenue par le traitement par les alcalis fixes.

Voici maintenant une nouvelle matière colorante bien définie, de couleur verte obtenue par le traitement à l'acide azotique et pour laquelle nous proposons le nom de *chlorésérine* (de $\chi\lambda\omega\rho\omicron\varsigma$, vert, et éserine).

Nous nous proposons de continuer nos recherches sur cette réaction nouvelle de l'éserine.

(1) *Comptes rendus*, 1871, t. 62, p. 579.

(2) BRASCH (Oscar), Ueber Verivendbarkeit der Spectroscopie zur Unterscheidung der Farbenreactionen der Gifte in Interesse der forensischen Chemie (*Inaugural Dissertation*, Dorpat, 1891, p. 53-55). — ÉBER (W.), *Zu Pharmac. Zeitung*, 1888, p. 483 (citation de Brasch).

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 153. — Sur la préparation du tannin pur et le dosage du tannin; par M. Paul SISLEY.

Il est avéré que les méthodes de dosage du tannin indiquées jusqu'ici, suffisantes lorsqu'on a à doser le tannin dans des mélanges renfermant du tannin relativement pur, deviennent tout à fait incorrectes lorsque le tannin se trouve accompagné de diverses impuretés, principalement de l'acide gallique et des matières colorantes, ce qui se présente dans la plupart des cas où le dosage du tannin est intéressant. (Dosage du tannin dans les matières astringentes, écorces, bois, extraits commerciaux, etc.).

Ayant fait de nombreux essais sur les différents procédés de dosage du tannin, nous pensons rendre service à nos collègues en résumant nos expériences et en publiant la méthode de dosage à laquelle nous nous sommes arrêté.

Frappé d'abord par les divergences existant entre les résultats obtenus par différents analystes des plus expérimentés, divergences provenant de ce que les expérimentateurs opéraient non point sur du tannin pur, mais sur du tannin encore souillé d'une notable proportion de glucose, d'acide gallique et de matières extractives, nous nous sommes appliqué à obtenir du tannin chimiquement pur.

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêté au procédé que nous allons décrire.

Le tannin le plus facile à obtenir à l'état de pureté est le tannin de la noix de galle, que l'on rencontre dans diverses matières astringentes : la galle de Chine, le sumac, le dividivi, les mirobolans, etc.

C'est donc l'acide gallotannique que nous avons préparé, et les expériences que nous allons décrire sont relatives à ce tannin.

Le procédé que nous avons suivi consiste à préparer une dissolution assez concentrée et aussi pure que possible de tannin et à en extraire le tannin par l'éther.

Lorsqu'on agite une solution très diluée de tannin avec de l'éther pur, ce réactif n'emprunte pas de tannin à la solution, mais s'empare d'une petite quantité d'acide gallique et de matières colorantes.

Lorsqu'on agit, au contraire, sur une dissolution assez concentrée et lorsque la dissolution de tannin s'est saturée d'éther, si l'on en ajoute en excès, la dissolution de tannin se trouble et il se forme, par le repos, une couche visqueuse plus dense que l'eau, non miscible avec la solution saturée d'éther, qui est une dissolution très concentrée de tannin dans l'éther aqueux.

Cette couche visqueuse augmente avec les additions d'éther jusqu'à une certaine limite qui est fonction de la concentration de la solution primitive de tannin.

Si l'on continue à ajouter de l'éther, ce dernier vient surnager et, après repos, on observe trois couches distinctes :

1° Une couche supérieure éthérée ne renfermant pas ou presque pas de tannin, colorée par une partie des matières colorantes et renfermant un peu d'acide gallique ;

2° Une solution aqueuse saturée d'éther renfermant encore du tannin et la majeure partie des matières colorantes de l'acide gallique, de l'acide ellagique, du glucose, etc. ;

3° Une couche inférieure visqueuse très dense, peu colorée, qui est une solution saturée de tannin dans l'éther aqueux.

Voici comment le tannin se répartit dans ces trois couches distinctes.

On a traité un litre d'une solution aqueuse de tannin impur renfermant 12,10 0/0 de tannin, par 600 centimètres cubes d'éther. Après agitation violente et repos de six heures dans un endroit frais, on a séparé :

Éther surnageant (300 ^{cc}) renfermant	0,34	de tannin
Solution aqueuse colorée renfermant	24,64	—
Solution de tannin dans l'éther aqueux renfermant	84,50	—
Total	109,48	—
Perte	1,62	—

Après avoir chassé l'éther par distillation, on a ramené à un litre avec de l'eau distillée et examiné au colorimètre les deux solutions (solution dans l'éther aqueux et solution aqueuse), comparativement à la solution primitive de tannin. On a trouvé :

Solution primitive, coloration	100
Solution dans l'éther aqueux, coloration	30
Solution aqueuse (eau-mère)	70

En comparant la coloration de ces deux dissolutions à leur teneur en tannin, on voit que la coloration de 100 parties de tannin

extrait par l'éther est représentée par 70 quand celle de 100 parties de tannin restée dans l'eau-mère serait 568.

Par ce procédé on a donc élevé à la solution de tannin impur les trois quarts de son tannin et seulement les trois dixièmes des matières colorantes.

Nous avons dit que la formation de cette dissolution de tannin dans l'éther aqueux ne se faisait qu'avec des dissolutions de tannin d'une certaine concentration. Elle est à peine appréciable dans les solutions de tannin à 3,5 0/0 et ne se forme pas dans les solutions plus diluées.

Nous venons de voir qu'avec une solution à 12 0/0 la formation de cette couche étherée enlevait à la solution aqueuse les trois quarts de son tannin. Avec les solutions plus concentrées, la proportion de tannin enlevée est encore plus considérable.

Cette solution paraît être une véritable combinaison. En effet, elle se produit avec dégagement de chaleur (une solution de tannin à 50 0/0 agitée avec de l'éther s'échauffe à tel point que l'éther entre en ébullition).

De plus, quelle que soit la proportion d'éther et la dilution de la solution aqueuse de tannin employée, le rendement de la couche visqueuse dense varie, mais sa composition reste sensiblement la même. Elle renferme environ :

Éther.....	38
Tannin	49
Eau	13
	100

Ce qui pourrait se représenter par la composition moléculaire suivante :



Cette combinaison insoluble n'est pas miscible à l'éther; elle se dissout dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'alcool méthylique. Elle est insoluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole.

Propriété digne de remarque, elle ne dissout pas l'acide gallique, l'acide ellagique et le glucose.

Agitée avec de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre l'éther, elle se dissocie et entre en dissolution; l'addition d'un excès d'éther en sursaturant la solution aqueuse amène de nouveau la précipitation de la combinaison visqueuse (eau, tannin, éther).

Soumise à l'action de la chaleur, elle se trouble à 36° et se dissocie, l'éther distille et il reste une dissolution très concentrée de tannin dans l'eau.

Evaporée dans le vide sec, le même phénomène se produit.

Ces propriétés nous ont paru assez remarquables pour permettre d'isoler le tannin de ses solutions aqueuses dans un état de pureté suffisant.

Notre procédé de préparation de tannin peut donc se résumer en ceci :

1° Préparer une solution de tannin aussi riche que possible en tannin et pauvre en impuretés ;

2° En extraire le tannin par l'éther ;

3° Purifier la combinaison étherée ;

4° En extraire le tannin par évaporation dans le vide sec.

Pour obtenir une solution aqueuse peu colorée et riche en tannin, nous nous sommes adressés à la galle de Chine.

On choisit parmi une belle partie de galle de Chine les plus beaux morceaux, ceux qui sont translucides et peu colorés, on les concasse et on les ventile pour éliminer les chenilles très colorées qui sont renfermées dans les noix, puis à l'aide d'un canif bien propre, on enlève la partie externe et interne des morceaux de galle, afin de n'obtenir que des fragments ne renfermant pas de parties colorées. Ils sont concassés en morceaux gros comme des coquilles de noisettes, puis on les lave rapidement pour enlever la poussière qui les souille.

On en remplit un flacon à large ouverture, muni à la partie inférieure d'une tubulure à robinet et l'on verse par-dessus, de façon à couvrir les morceaux de galle, de l'eau distillée bouillie et refroidie et l'on abandonne trente-six à quarante-huit heures dans un endroit frais ; le tannin se dissout dans l'eau par diffusion, et au bout de ce temps on soutire une solution très riche en tannin marquant 14° Baumé à peine colorée.

Afin d'éliminer les dernières traces de matière colorante, on ajoute à cette solution 15 grammes par litre d'acétate de plomb dissous dans un peu d'eau, on agite violemment et on filtre sur du molleton. On obtient ainsi une solution de tannin marquant 10° Baumé à peine colorée en jaune paille.

Cinq litres de cet extrait sont traités par 1,700 centimètres cubes d'éther pur. On agite violemment et on laisse reposer ; après six heures de repos, on soutire avec un entonnoir à robinet la combinaison étherée qui s'est déposée au fond du vase.

Pour la purifier, on la dissout dans le moins d'eau possible et

on la lave par trois fois avec l'éther pur qui lui enlève les dernières traces d'impuretés qu'elle pouvait contenir. Enfin, on l'étend sur des plaques de verre bien propres et on la dessèche dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

Le produit de l'évaporation est pulvérisé très fin, passé au tamis de soie n° 120, repris par l'éther anhydre et desséché dans le vide sec jusqu'à poids constant.

Le tannin ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre très blanche, soluble en toutes proportions dans l'eau et donnant des dissolutions aqueuses, même très concentrées, parfaitement incolores et limpides, il ne possède pas d'odeur et donne avec l'acétate de plomb un précipité d'une blancheur parfaite.

Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en acide gallique; la liqueur-mère, neutralisée par le carbonate de baryte, traitée par l'acétate de plomb, filtrée puis débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, puis concentrée et essayée par le réactif cupropotassique, ne donne pas trace de réduction, ce qui indique l'absence des glucosides.

La même expérience répétée avec différents échantillons de tannin dits purs du commerce nous a donné de notables proportions de glucose.

Enfin, ce tannin est absorbé sans résidu par la poudre de peau.

DOSAGE DU TANNIN.

La critique des nombreuses méthodes proposées pour le dosage du tannin a été très bien faite par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels on peut citer Councle, Schröder, Henry M. Rau, Neubauer, Procter, Villon, etc.

Il paraît superflu d'y revenir; nous nous contenterons donc d'indiquer les principales causes d'erreurs.

Les procédés basés sur la précipitation du tannin par les sels métalliques : méthode de Pribram (par l'acétate de plomb), de Persoz (par le chlorure stanneux), de Flek (par l'acétate cuivrique), de Gerland (par l'émétique), de Grassi (par l'hydrate de baryte), ont toutes le défaut de doser en même temps que le tannin une partie des non-tannins, entre autres l'acide gallique, les matières colorantes et différentes autres substances contenues dans les extraits commerciaux.

Les méthodes se basant sur l'absorption du tannin par la gélatine ou les tissus produisant de la gélatine : poudre de peau, os-séine, etc., ont été l'objet d'un grand nombre d'expériences qui

ont prouvé que l'absorption du tannin était bien complète, mais que les non-tannins et spécialement l'acide gallique étaient absorbés dans une notable proportion.

La méthode de Lœwenthal, modifiée par Neubauer (titrage du tannin par le permanganate de potasse en présence du carmin d'indigo), inapplicable lorsqu'on s'adresse à une solution de tannin souillée d'impuretés, devient au contraire très exacte lorsqu'on opère sur du tannin pur.

Nous avons donc cherché à isoler le tannin en l'engageant dans une combinaison relativement stable et à doser le tannin dans cette combinaison par la méthode de Lœwenthal.

L'acétate de zinc ammoniacal indiqué par Carpeni, de Turin (voir *Moniteur scientifique*, 1875, p. 561), nous a paru le réactif le plus convenable.

Tel qu'il est indiqué (voir *Agenda de Wurtz*, 1887), le procédé de Carpeni n'est pas exact (chauffer la solution d'acétate de zinc ammoniacal en présence de la solution de tannin qui détermine la précipitation de l'acide gallique, laver le précipité à l'eau bouillante est également défectueux).

Tel que nous l'avons modifié, ce procédé donne des résultats très exacts.

Nous préparons le réactif à l'acétate de zinc ammoniacal comme suit

Dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, nous mettons 40 grammes d'oxyde de zinc, puis 50 centimètres cubes d'eau distillée et 65 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, nous faisons bouillir et, lorsque l'oxyde de zinc est dissous, nous laissons refroidir, l'acétate de zinc cristallise et se prend en masse, nous remplissons jusqu'au trait de jauge avec de l'ammoniaque à 22°, lorsque la dissolution est complète, nous filtrons et conservons pour l'usage dans un flacon bien bouché.

D'autre part, nous préparons une solution de permanganate de potasse pur, à 3^r,162 par litre $\frac{K^2Mn^2O_8}{100}$, dont nous vérifions le titre au moyen du sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Enfin, nous préparons une solution de carmin d'indigo (20 gr. de carmin d'indigo surfin en pâte à 20 0/0 dans 1 litre d'eau). Cette solution doit correspondre à 20-25 centimètres cubes de permanganate.

Il s'agissait d'abord d'établir le rapport entre la solution de permanganate et le tannin pur.

Les divers analystes qui se sont occupés de cette question ont trouvé pour ce rapport des nombres très différents :

Councle et Schröder (*Berichte*, t. 15, p. 1373) trouvent que la solution de permanganate correspondant à 63 grammes d'acide oxalique cristallisé, correspond à 34^{sr},25 de tannin pur.

Henry M. Rau (*Moniteur scientifique*, t. 88, p. 74) trouve 32^{sr},67. Neubauer (*Zeitsch. für analyt. Chem.*, t. 10, p. 1), trouve 41^{sr},57.

Ces divergences peuvent s'expliquer, comme nous l'avons dit précédemment, par le fait que les divers expérimentateurs opéraient sur de l'acide gallotannique plus ou moins pur.

Nous avons déterminé ce rapport avec le tannin pur que nous avons préparé nous-mêmes suivant la méthode que nous venons de décrire et nous sommes heureux de pouvoir confirmer le nombre donné par Neubauer.

Détermination de la relation existant entre le permanganate et le tannin pur. — Dans tous ces essais, voici le mode d'opérer que nous avons suivi et qui nous a donné des résultats constants.

Dans une capsule en porcelaine de 2 litres, nous mettons 1 litre d'eau, puis 50 centimètres cubes de la solution d'indigo et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur.

La pointe de la burette à robinet divisée en 1/10^e de centimètre cube et remplie de permanganate ne doit pas être éloignée de plus de 1 centimètre de la surface du liquide. Le permanganate est versé goutte à goutte (1 goutte par seconde) dans la solution d'indigo, pendant que l'on agite vivement et circulairement avec une baguette de verre, toujours dans le même sens, sans arrêter l'agitation tant que s'écoule le permanganate. La vitesse d'écoulement de la solution de permanganate ne doit être ni augmentée, ni ralentie jusqu'à la fin du titrage, lorsqu'il ne reste plus à ajouter qu'une quinzaine de gouttes de permanganate, on arrête le titrage et on règle l'écoulement de façon à ce qu'il ne s'écoule que 1 goutte par trois secondes. On reprend l'agitation sans toucher à nouveau au robinet. On n'abandonne l'agitateur que pour arrêter l'écoulement du permanganate, lorsqu'on est arrivé à la teinte sensible jaune sale avec pointe de vert.

Avec un peu d'habitude et en opérant toujours à la même dilution, ce qui est essentiel, on arrive à obtenir des nombres concordants à 1/10^e de centimètre cube près. L'essai fait dans le but

d'établir le titre de la solution de carmin d'indigo nous a donné, pour 50 centimètres cubes d'indigo.

1 ^{er} titrage.....	22 ^{cc}
2 ^e —	22
3 ^e —	22
Moyenne.....	22

Titration du tannin en présence de l'indigo.

50 centimètres cubes d'indigo; 50 centimètres cubes d'une solution de tannin pur à 3 grammes par litre; 1 litre d'eau; 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

1 ^{er} titrage.....	58,1 ^{cc} de permanganate
2 ^e —	58,1 —
3 ^e —	58,0 —
4 ^e — ..	58,2 —
Moyenne.....	58,1 —

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes.

Par conséquent 50 centimètres cubes de solution de tannin exigent 36^{cc},1.

1 litre solution de tannin, soit 3 grammes exigera $36,1 \times 20 = 722^{\text{cc}}$

et 100 grammes de tannin, exigeront $\frac{722 \times 100}{1} = 24066^{\text{cc}}$.

1 centimètre cube de permanganate correspond donc à $\frac{100}{24066} = 0,004155$ de tannin.

Le permanganate correspondant à 63 grammes d'acide oxalique cristallisé correspond donc à 41^{gr},55 de tannin pur. Neubauer trouvait 41^{gr},57.

On voit donc que la concordance des résultats est absolue.

Afin d'étudier l'action de l'acide gallique sur les résultats obtenus avec la méthode de dosage que nous préconisons, nous avons déterminé comme nous venons de le faire la quantité de permanganate nécessaire pour l'oxydation de l'acide gallique.

Titration de l'acide gallique en présence de l'indigo.

50 centimètres cubes d'indigo; 40 centimètres cubes d'une solution d'acide gallique cristallisé pur à 3 grammes par litre; 1 litre d'eau; 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

1 ^{er} titrage.....	63,0 ^{cc}
2 ^e —	63,2
3 ^e —	62,5
4 ^e —	63,0
5 ^e —	63,3
Moyenne.....	63,0

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes.

40 centimètres cubes d'acide gallique exigeront 41 centimètres cubes.

1 litre de la solution soit 3 grammes d'acide gallique cristallisé
 $C^7H^6O^5H^2O$ correspondra à $41 \times 25 = 1025^{cc}$.

100 grammes d'acide gallique correspondront à $\frac{1025 \times 100}{3} = 34183^{cc}$.

1 centimètre cube de permanganate correspond donc à $\frac{100}{34183} = 0^r,00211$
 d'acide gallique cristallisé.

On voit donc qu'il faut plus de permanganate pour oxyder l'acide gallique que pour oxyder le tannin.

100 parties de tannin exigent autant de permanganate que 50,78 parties d'acide gallique cristallisé.

Précipitation du tannin par l'acétate de zinc ammoniacal. — Pour doser le tannin par l'acétate de zinc, on opère sur 50 centimètres cubes de la solution tannique à examiner, amenée par dilution à renfermer environ 3 grammes de tannin par litre.

On introduit ces 50 centimètres cubes dans un vase d'Erlenmeyer de 200 centimètres cubes, on ajoute 5 centimètres cubes du réactif à l'acétate de zinc ammoniacal, puis on jette sur un entonnoir muni d'un filtre sans pli en très bon papier à filtration rapide (le papier Schleicher et Schüle, par exemple).

Dans le vase où s'est fait la précipitation, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au $1/5^o$ afin de dissoudre le tannate de zinc resté adhérent après les parois du vase. Cette eau acidulée est conservée.

Puis on lave rapidement sur le filtre le précipité de tannate de zinc avec la fiole à jet renfermant de l'eau ammoniacale à 3 0/0 jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores, ce qui a lieu lorsque tout l'acide gallique et les non-tannins ont été éliminés; 250 centimètres cubes de solution ammoniacale doivent être suffisants pour opérer le lavage, et l'opération ne doit pas durer plus de huit à dix minutes, ce qui est très facile à obtenir avec du bon papier et un filtre bien fait.

Le lavage étant terminé, on retire le filtre et son contenu de l'entonnoir, on l'ouvre et on l'étale sur une plaque de verre et avec la fiole à jet, on fait tomber le précipité dans une capsule de porcelaine de 2 litres, marquée d'un trait de jauge à 1 litre; ceci fait, on verse sur le filtre, au-dessus de la capsule, l'eau acidulée ayant servi au rinçage du vase où s'est fait la précipitation, on lave le filtre avec un peu d'eau distillée, on rince le vase où s'est fait

la précipitation et l'on ajoute de l'eau distillée dans la capsule jusqu'au trait de jauge indiquant 1 litre.

Le tannate de zinc étant dissous, on ajoute 50 centimètres cubes d'indigo et l'on titre au permanganate jusqu'à apparition de la teinte sensible. On déduit du nombre de centimètres cubes obtenus dans ce titrage celui nécessaire pour décolorer les 50 centimètres cubes d'indigo, et en multipliant ce nombre de centimètres cubes par 0,004157, on obtient le tannin renfermé dans les 50 centimètres cubes de la liqueur tannique soumise à l'analyse.

Un essai fait en double ne nécessite pas plus d'une demi-heure.

En opérant la précipitation du tannin par le procédé indiqué par Carpeni, c'est-à-dire en portant la liqueur tannique à l'ébullition en présence du réactif acétozincique, on détermine la précipitation de l'acide gallique pouvant accompagner le tannin, il en est de même du lavage à l'eau bouillante; les expériences relatées plus loin le démontrent.

Pour prouver que la précipitation du tannin est complète par le réactif et la méthode de lavage que nous avons adoptés, nous avons fait l'expérience suivante :

On a pris 50 centimètres cubes de la solution de tannin pur à 3 grammes par litre, on a précipité le tannin par 5 centimètres cubes d'acétate de zinc ammoniacal, lavé le précipité à l'eau ammoniacale à 3 0/0; les eaux de lavage passent incolores et ne s'oxydent pas à l'air, ce qui indique l'absence d'acide gallique dans l'échantillon à analyser.

Le tannate de zinc a été dissous dans l'acide sulfurique étendu, comme nous l'avons indiqué, et titré par le permanganate en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

Nombre trouvé, 57^{cc},7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; le tannin renfermé dans 50 centimètres cubes exige donc 35^{cc},7

1 litre de solution de tannin exigera donc $35,7 \times 20 = 714^{\text{cc}}$ de permanganate; soit $714 \times 0,004157 = 2^{\text{gr}},968$ de tannin; la liqueur type renfermait 3 grammes; soit 98,93 de tannin au lieu de 100.

La perte en tannin est donc seulement de 1,07 0/0.

Dosage du tannin en présence de l'acide gallique. — On a pris 50 centimètres cubes d'une solution renfermant 1^{gr},50 de tannin pur et 1^{gr},50 d'acide gallique par litre. On a précipité par le réactif à l'acétate de zinc et titré au permanganate en présence de 50 centimètres cubes d'indigo, comme il a été dit ci-dessus.

On a trouvé 40^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; le tannin renfermé dans 50 centimètres cubes correspond donc à 18^{cc},1.

1 litre de la solution correspondra donc à $18,1 \times 20 = 362^{\text{cc}}$ de permanganate et elle renfermera $362 \times 0,004157 = 1^{\text{gr}},504$ de tannin au lieu de 1^{gr},500.

On voit donc que l'on n'a dosé que le tannin, l'acide gallique n'a exercé aucune influence sur le résultat.

Nous avons comparé notre méthode aux procédés de dosage ordinairement suivis :

- 1° Absorption par la peau ;
- 2° Absorption par le noir animal ;
- 3° Absorption par la gélatine ;
- 4° Précipitation par l'acétate de zinc à chaud, lavage du précipité à l'eau bouillante (procédé Carpeni).

Voici les résultats de ces essais.

Action de la poudre de peau sur la solution de tannin pur. — On a laissé digérer en agitant fréquemment 75 centimètres cubes de solution de tannin pur à 3 grammes par litre avec 3 grammes de poudre de peau. Après vingt-quatre heures, on a filtré 50 centimètres cubes et on a titré au permanganate en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

On a trouvé 22^{cc},4 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; non absorbé 0^{cc},4.

Un deuxième essai fait avec 75 centimètres cubes d'eau distillée et 3 grammes de poudre de peau a donné au titrage au permanganate 50 centimètres cubes de la liqueur de macération filtrée.

Nombre trouvé, 22^{cc},3 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; non absorbé 0^{cc},3.

La poudre de peau a donc abandonné à l'eau un peu de matières extractives capables de réduire le permanganate.

De cette expérience, on peut conclure que la poudre de peau absorbe la totalité du tannin dans une solution de tannin pur. Ce procédé de dosage serait donc exact si l'acide gallique n'était pas absorbé également dans une notable proportion, comme le démontre l'expérience suivante :

Action de la poudre de peau sur les solutions d'acide gallique. — 75 centimètres cubes de solution d'acide gallique cristallisé sont traités par 3 grammes de poudre de peau comme dans l'expérience précédente. On titre 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

Avant le traitement par la poudre de peau :

Nombre trouvé, 78^{cc},7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes d'acide gallique exigent donc 56^{cc},7.

Après le traitement par la poudre de peau :

Nombre trouvé, 60^{cc},5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; non absorbé 38^{cc},5.

La poudre de peau a donc absorbé une quantité d'acide gallique correspondant à 56,7 — 38,5 = 18^{cc},2; soit 32 0/0 de l'acide gallique total.

En sorte que dans cette liqueur ne renfermant aucune trace de tannin, le procédé à la poudre de peau aurait indiqué la présence de $18,2 \times 20 \times 0,004157 = 1^{\text{sr}},513$ de tannin par litre.

Action de la poudre de peau sur un mélange de tannin et d'acide gallique. — 75 centimètres cubes d'une solution renfermant par litre 1^{sr},50 de tannin pur et 1^{sr},50 d'acide gallique cristallisé, sont traités par la poudre de peau comme précédemment. On titre le tannin avant et après absorption de la poudre de peau.

Avant le traitement par la poudre de peau sur 40 centimètres cubes de liqueur :

Nombre trouvé, 65^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 40 centimètres cubes de la liqueur exigent donc 43^{cc},1.

Après le traitement par la poudre de peau sur 40 centimètres cubes de liqueur.

Nombre trouvé, 39^{cc},9 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 40 centimètres cubes de la liqueur exigent donc 17^{cc},9.

La poudre de peau a donc absorbé 43,1 — 17,9 = 25^{cc},2; soit

$$25,2 \times 25 \times 0,004157 = 2^{\text{sr}},618 \text{ de tannin.}$$

Le procédé à la poudre de peau accuse donc 2^{sr},618 de tannin quand la liqueur n'en renferme que 1^{sr},500.

Action du noir animal sur la solution de tannin pur. — On a

laissé en contact pendant vingt-quatre heures 75 centimètres cubes de solution de tannin pur à 3 grammes par litre avec 4 grammes de noir animal lavé, en poudre très fine. On en a filtré 50 centimètres cubes et on a titré au permanganate avant et après traitement par le noir animal.

Avant le traitement par le noir animal :

50 centimètres cubes de liqueur tannique exigent 58^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de solution de tannin exigent donc 36^{cc},1.

Après le traitement par le noir animal sur 50 centimètres cubes de liqueur.

Nombre trouvé, 29 centimètres cubes de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; non absorbé 7 centimètres cubes.

36,1 — 7 = 29^{cc},1 représente donc la proportion de tannin absorbée par le noir animal.

Ce procédé aurait donc donné pour le tannin :

$$29,1 \times 20 \times 0,004157 = 2^{\text{r}},047 \text{ de tannin.}$$

Quand la liqueur en renferme 3 grammes.

La solution ainsi traitée par le noir animal est colorée en vert, elle ne précipite pas la gélatine et ne renferme, par conséquent, pas de tannin.

Il est donc très probable que le noir animal agit sur la solution de tannin comme un oxydant, et les produits de cette oxydation partielle, non absorbés par le noir animal, agissent encore sur le permanganate.

M. Cazeneuve (Voir *Comptes rendus de la Société des sciences industrielles de Lyon*) a du reste démontré l'action oxydante du noir animal sur certains corps facilement oxydables, entre autres la métaphénylènediamine.

Le noir employé ne cédait du reste à l'eau distillée aucun principe susceptible de réduire le permanganate.

Action du noir animal sur la solution d'acide gallique. — On a traité comme ci-dessus 75 centimètres cubes de solution d'acide gallique, à 3 grammes par litre, par 4 grammes de noir animal. On a titré, en présence de l'indigo, 50 centimètres cubes de cette solution, avant et après traitement par le noir animal.

Avant traitement :

Nombre trouvé, 78^{cc},7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de la solution d'acide gallique exigent donc 56^{cc},7.

Après traitement par le noir :

Nombre trouvé, 55^{cc},4 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; non absorbé 33^{cc},4.

Le noir animal a donc absorbé 56,7 — 33,4 = 23^{cc},3.

Le noir animal absorbe donc également l'acide gallique dans une notable proportion.

Le dosage du tannin dans cette solution ne renfermant pas de tannin, aurait donc donné :

$$23,3 \times 20 \times 0,004157 = 1^{\text{r}},937 \text{ de tannin par litre.}$$

Action du noir animal sur un mélange de tannin et d'acide gallique. — On a traité, comme ci-dessus, 75 centimètres cubes de solution à 1^r,50 de tannin et 1^r,50 d'acide gallique par le noir animal, on a trouvé :

Avant traitement :

65^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de la solution exigent donc 43^{cc},1.

Après traitement :

40^{cc},5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; non absorbé 18^{cc},5.

Le dosage du tannin dans cette liqueur aurait donc donné :

$$43,1 - 18,5 = 24^{\text{cc}},6 \times 20 \times 0,004157 = 2^{\text{r}},045,$$

lorsqu'elle renferme seulement 1^r,500.

Précipitation du tannin par la gélatine. — Ce procédé de dosage, suivi dans bon nombre de laboratoires industriels, est, nous devons le reconnaître, un de ceux qui donnent les meilleurs résultats. Il n'est cependant pas exempt de causes d'erreurs, comme nous le verrons par les expériences qui suivent.

Il consiste à préparer une solution de gélatine saturée de sel marin, à ajouter un volume connu de cette solution à un volume également connu de la solution tannique à examiner et à titrer les non-tannins dans une partie aliquote de la solution filtrée. La diffé-

rence entre le nombre de centimètres cubes de permanganate trouvé dans ce titrage avec celui obtenu de la quantité correspondante de la solution tannique non traitée par la gélatine, donne les nombres de centimètres cubes correspondants au tannin.

Dans ce procédé, on admet généralement que la gélatine n'a pas d'action sur le dosage de l'indigo par le permanganate.

L'expérience suivante prouve que cela n'est pas rigoureusement exact.

On a préparé une solution de gélatine à 7 grammes par litre, saturée de sel marin, et on a titré par le permanganate 50 centimètres cubes de cette solution en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

Nombre trouvé, 22^{cc},5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; réduction correspondant à la gélatine 0^{cc},5.

Action de la gélatine salée sur la solution de tannin pur. — On a traité 100 centimètres cubes de solution de tannin à 3 grammes par litre par 100 centimètres cubes de gélatine salée; après agitation et repos de dix minutes, on a titré par le permanganate 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée en présence de l'indigo.

Avant traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 58^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de la solution de tannin exigent donc 36^{cc},1.

Après traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 24^{cc},2 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22^{cc},5 de permanganate; 100 centimètres cubes de la solution traitée par la gélatine exigent donc 1^{cc},7.

La gélatine a donc absorbé $36,1 - 1,7 = 34,4$.

La gélatine a donc précipité $34,4 \times 20 \times 0,004157 = 2,860$ de tannin au lieu de 3 grammes; soit 95.29 0/0 du tannin renfermé dans la solution, la différence 3.71 0/0 correspond à la solubilité du tannate de gélatine.

Action de la gélatine salée sur la solution d'acide gallique à 3 grammes par litre.

Avant traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 78^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22^{cc},5 de permanganate; 50 centimètres cubes de solution d'acide gallique exigent donc 55^{cc},6.

Après traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 71^{cc},5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22^{cc},5 de permanganate; 50 centimètres cubes de solution d'acide gallique traitée par la gélatine exigent donc 49 centimètres cubes.

55,6 — 49 = 6^{cc},6 expriment donc la quantité d'acide gallique absorbée par la gélatine; soit $6,6 \times 20 \times 0,004157 = 0^{\text{sr}},548$ de tannin.

Le procédé à la gélatine aurait donc décelé dans cette solution ne renfermant pas de tannin 0^{sr},548 de ce corps.

*Action de la gélatine salée sur la solution mixte
acide gallique et tannin.*

Avant traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 65^{cc},1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de la solution exigent donc 43^{cc},1.

Après traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 47^{cc},7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22^{cc},5 de permanganate; non absorbé 25^{cc},2.

La gélatine salée a donc absorbé 43,1 — 25,2 = 17^{cc},9; ce qui représente $17,9 \times 20 \times 0,004157 = 1^{\text{sr}},428$ de tannin, la solution en renfermant 1^{sr},500.

Dans cette expérience, la proportion d'acide gallique précipitée par la gélatine salée est venue compenser un peu la solubilité du tannate de gélatine.

Précipitation du tannin par l'acétate de zinc à l'ébullition, procédé Carpeni. — On a opéré la précipitation du tannin sur 50 centimètres cubes de tannin pur et on a titré par le permanganate.

Nombre trouvé, 57^{cc},9 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de liqueur tannique exigent donc 35^{cc},9; soit par litre $35,9 \times 20 \times 0,004157 = 2^{\text{sr}},984$ au lieu de 3 grammes.

La précipitation du tannin est donc complète.

Action du réactif de Carpeni sur la solution d'acide gallique à l'ébullition. — Le réactif précipite la solution d'acide gallique à l'ébullition.

Nombre trouvé sur 50 centimètres cubes 58 centimètres cubes de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes d'acide gallique exigent donc 36 centimètres cubes; soit $36 \times 20 \times 0,004157 = 2^{\text{r}},993$ par litre; on trouve donc ainsi 2^r,993 de tannin dans une liqueur qui n'en renferme pas.

Action du réactif de Carpeni sur la solution mixte (acide gallique et tannin). — 50 centimètres cubes sont précipités par 5 centimètres cubes de réactif à l'ébullition, on titre au permanganate en présence de l'indigo.

Nombre trouvé, 67 centimètres cubes de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de la liqueur exigent donc 45 centimètres cubes; soit $45 \times 20 \times 0,004157 = 3^{\text{r}},741$ au lieu de 1^r,500 de tannin que la liqueur renferme.

Comme dernière vérification de notre méthode de dosage, nous avons fait l'expérience suivante qui nous paraît concluante.

50 centimètres d'extrait de sumac de basse qualité, très coloré, ont été étendus à 1 litre. Cette solution a été abandonnée quarante-huit heures en contact avec un excès de poudre de peau; après quoi, la solution ainsi privée de tannin (l'essai à la gélatine l'a démontré), mais renfermant encore la majeure partie des non-tannins a été additionnée pour 500 centimètres cubes de 1^r,50 de tannin pur et, afin de rendre l'expérience plus concluante, de 1^r,50 d'acide gallique.

Nous avons dosé le tannin dans la liqueur par le procédé que nous avons décrit.

Nombre trouvé pour 50 centimètres cubes, 58^{cc},3 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate; 50 centimètres cubes de solution exigent donc 36^{cc},3; 500 centimètres cubes de cette solution renfermeront donc

$$36,3 \times 10 \times 0,004157 = 1^{\text{r}},508$$

au lieu de 1^r,500 que nous avons ajouté dans la liqueur, les non-tannins et l'acide gallique accompagnant le tannin n'ont donc exercé aucune influence sur le dosage de ce dernier.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons quelques exemples d'analyses effectuées par notre procédé.

	Tannin p. p. 100.
Tannin à l'éther pur Sch.....	84.60
— à l'éther n° 1 B.....	85.00
— à l'alcool FB.....	72.70
— aiguillé (tannin à l'eau).....	46.00
Extrait de galles de Chine 30° JRG n° 1.....	44.10
— — n° 2.....	40.50
— — épurée GES 25°.....	29.70
— — —.....	30.10
Extrait de galles décoloré 1 ^{er} blanc DH 10°.....	11.80
— — —.....	12.20
Extrait de sumac 30° STE n° 1.....	28.12
— — n° 2.....	26.70
Extrait de sumac 30° MLNC n° 1.....	27.10
— — n° 2.....	25.70
Galles de Chine n° 1.....	60.74
— n° 2.....	61.50
— n° 3.....	57.36
— n° 4.....	59.62
Galles de Corée n° 1.....	55.56
Galles du Japon n° 1.....	53.70
Galles Prune n° 1.....	69.15
Mirobolans.....	27.08
Sumac en feuilles FPB n° 1.....	19.50
— FPB n° 2.....	18.29
— K et K.....	15.01
— SF.....	16.69
— FV.....	11.64

(Travail fait au laboratoire d'essais et de recherches de MM. Renard, Villet et Bunand, teinturiers à Lyon.)

N° 154. — L'huilerie mixte; par M. A.-M. VILLON.

Depuis un certain nombre d'années, l'huilerie n'a pas fait beaucoup de progrès et est restée stationnaire. Deux procédés industriels sont en vigueur : l'extraction par les presses hydrauliques et l'extraction par un dissolvant volatil, comme le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, la benzine, etc.

Autant il convient d'opérer la fabrication des huiles de graines de qualité surfine à bouche par les presses hydrauliques, autant il est avantageux d'opérer celles des huiles de qualités lampantes et à fabrique par les dissolvants volatils.

M. Roumieu vient de proposer l'huilerie mixte, par les presses

et le sulfure de carbone, présentant les avantages des deux procédés et permettant d'obtenir toutes les qualités d'huiles par une seule expression de graines et l'extraction de toute l'huile contenue dans les tourteaux de première pression par le sulfure de carbone.

I. — *Fabrication des huiles de graines par les presses hydrauliques.*

La graine, préalablement broyée, ou pâte, est introduite dans des scourtins que l'on empile au nombre de 16 à 18 sur la presse et l'on donne la pression.

Si la graine traitée contient 50 0/0 d'huile, on obtient, par cette première pression, dite à froid, 36 0/0 d'huile de la qualité dite à bouche, ou lampante, ou à fabrique (c'est-à-dire pour la savonnerie), suivant la provenance et la qualité des graines en cours de traitement. On remarquera que, si la pile des scourtins en pression renferme 100 kilogrammes environ de pâte (soit à peu près le contenu de 16 à 18 scourtins), il n'y a pas plus de 80 kilogrammes, qui subissent réellement la pression exercée : la différence, soit 20 kilogrammes, est représentée par les bords non ou très incomplètement pressés de la pâte, grâce à l'emploi des scourtins ; il faut donc pressurer de nouveau ces 20 kilogrammes de pâte, ce que l'on fait, soit en les introduisant dans la pâte de la première pression, si la graine doit produire des huiles de qualité à bouche, soit en les mélangeant avec celle de la deuxième pression, si la graine ne donne que des huiles de la qualité lampante ou à fabrique. De toutes les façons, dans une huilerie de moyenne importance, qui comprend 40 presses hydrauliques, dont 20 marchent en première pression, à raison de 14 pressées par vingt-quatre heures, il s'agit de $20 \times 14 = 280$ kilogrammes de pâte par presse et, pour 20 presses, $20 \times 280 = 5,600$ kilogrammes par vingt-quatre heures, qu'il faut reprendre, manipuler et repasser à cause des scourtins ou de toute autre étoffe enveloppante, lesquels ne permettent pas le pressurage des bords de la pâte qu'ils renferment : soit une très déféctueuse utilisation de la pression exercée, une diminution dans la production ou somme de travail de 20 presses, des frais de manipulations, enfin l'usure des scourtins, étrindelles, mal fils, etc. Mais, en définitive, il convient sous tous les rapports d'employer les presses pour fabriquer les huiles de première pression puisqu'elles fournissent qualité et quantité du produit, sauf à supprimer les scourtins, ce que nous ferons.

Le rendement des huiles obtenues par la première pression

étant, avons-nous dit, de 36 0/0, il ne reste plus dans les résidus ou tourteaux que 14 0/0, dont 4 à 6 0/0 seulement seront obtenus par la deuxième pression comme suit :

Au sortir des scourtins, les tourteaux de première pression, débarrassés de leurs bords non pressés, tels que si la graine fournit des huiles à bouche et tels que si la graine donne des huiles lampantes ou à fabrique, sont broyés, chauffés et humectés. Ainsi préparée, cette farine ou pâte est introduite dans les scourtins pour subir une deuxième pression, dite à chaud ; au moyen des 20 presses, marchant en deuxième pression, on obtient ainsi de 4 à 6 0/0 d'huile de qualité inférieure et des tourteaux dits du commerce, qui contiennent encore 8 à 10 0/0 d'huile laquelle est, par suite, complètement perdue pour le fabricant.

Mais, à leur sortie des scourtins, les tourteaux de deuxième pression ont la forme d'un carré de 0,50 de côté pour 0,37, après broyage de leurs bords insuffisamment pressés, ces importantes rognures sont, après nouveau broyage et chauffage, introduites dans les scourtins pour subir une troisième pression, ou, ce qui revient au même, elles sont mélangées avec la pâte, dite de deuxième pression, à chaud ; de toutes façons, ces rognures subissent une troisième pression et les frais qu'elle entraîne.

Si l'on considère que la deuxième pression de la pâte est celle qui occasionne une usure considérable des scourtins, qui procure très peu d'huile de qualité inférieure, qui donne des rognures de tourteaux qu'il faut pressurer une troisième fois, qui nécessite le plus de manipulation et un matériel de presses hydrauliques important, qui donne enfin une perte en huile de 8 à 10 0/0, puisqu'elle laisse ce quantum dans les tourteaux définitifs, on comprendra les avantages et les bénéfices qui résulteront du fait de la suppression de la deuxième pression de la pâte, soit ce que nous réalisons par l'emploi du sulfure de carbone.

II. — *Fabrication des huiles de graines par la presse hydraulique et le sulfure de carbone.*

Maintenant que nous avons exposé, au moins d'une façon générale, la fabrication exclusive des huiles par les presses et ses inconvénients, nous démontrerons facilement et aussi clairement que possible la supériorité du nouveau mode de fabrication par les presses fonctionnant seulement en première pression, sans l'emploi des scourtins, et le sulfure de carbone pour l'extraction de toute l'huile des résidus, c'est-à-dire des tourteaux de première

pression, étant donné, bien entendu, que notre démonstration porte sur les graines donnant des huiles de la qualité à bouche, ou lampante, ou à fabrique, mais qui produisent seulement des tourteaux allant à l'engrais de la terre.

Première pression. — Nous avons dit que, pour retirer tous les avantages des presses dans la fabrication des huiles de première pression, il fallait supprimer les scourtins ou toiles enveloppantes de la pâte, c'est ce que nous faisons en adoptant le filtre-pressé Roumieu (1). Cet appareil breveté, d'une durée pour ainsi dire illimitée, peu coûteux, s'adapte à tous les systèmes de presses, permet d'employer toutes les pressions en les utilisant entièrement, puisque la pâte qu'il renferme est également pressée sur toute la surface, il procure un gros rendement en huile, la preuve étant dans le tourteau de première pression qui n'en contient que 8 à 10 0/0 ; enfin, cet appareil supprime le coût, la consommation et l'entretien des scourtins, soit une économie de 45 à 48,000 francs par an, pour une huilerie de 40 presses hydrauliques.

La graine, préalablement broyée, ou en pâte, est introduite dans le filtre-pressé que l'on place sur le piston de la presse, lequel monte dans l'appareil en comprimant de plus en plus la matière ; le passage terminé, on enlève l'appareil pour procéder au démoulage des tourteaux, puis à un nouveau changement de pâte, tandis qu'un second filtre-pressé, qui a été chargé pendant l'opération de pressage du premier, est immédiatement placé sur le piston de la presse et, ainsi de suite, de sorte que ledit piston presseur est toujours en travail utile ; on ne saurait, avec les scourtins qu'il faut empiler et désempler sur presse, atteindre une pareille rapidité dans les opérations ; enfin, avec le filtre-pressé, il n'y a plus les bords ou rognures des tourteaux à enlever et à presser une deuxième fois. Or, nous avons démontré qu'il s'agit de 5,600 kilogrammes par vingt-quatre heures, pour 20 presses marchant en première ou deuxième pression.

Nous retirons du filtre-pressé des tourteaux de première pression entièrement pressés sur toute leur surface et ne contenant plus que 8 à 10 0/0 d'huile ; autrement dit, nous retirons d'un seul jet 40 0/0 d'huile de première qualité, soit 4 à 6 0/0 de plus qu'avec les scourtins, en supposant, par continuation, que la graine en travail contienne 50 0/0 d'huile. Par conséquent, un atelier de 20 presses hydrauliques nous produit la même quantité d'huile qu'un atelier de 40 presses marchant en première et en deuxième

(1) Voir sa description dans la *Revue de chimie industrielle*, avril 1893, p. 85.

pression, avec l'emploi des coûteux scourtins, et, si la graine en travail donne des huiles à bouche, outre la quantité, nous avons la qualité, c'est-à-dire le bénéfice provenant de la différence de prix des qualités sur 4 à 6 0/0 d'huile.

Il nous paraît impossible de tirer un meilleur parti des presses et d'opérer plus avantageusement et économiquement la fabrication des huiles. Dans ces conditions, et en prenant pour base le taux de 3 francs les 100 kilogrammes de graine pour la fabrication exclusive par les presses, on admettra bien que nos frais de fabrication, par une seule expression de la graine, ne seront pas supérieurs à 1 fr. 50 les 100 kilogrammes de graine.

III. — *Fabrication des huiles par le sulfure de carbone.*

Ainsi qu'on le verra plus loin, les presses et les appareils extracteurs par le sulfure de carbone seront groupés dans le même enclos, de façon à réduire les frais généraux et économiser les transports de tourteaux de première pression d'un atelier à l'autre, au fur et à mesure de leur production. Les tourteaux préalablement broyés, seront introduits dans les appareils extracteurs pour être épuisés en huile par le sulfure de carbone : il suffit d'énoncer qu'on obtient ainsi à 1/2 0/0 près, toute l'huile qu'ils contenaient, pour ne rien dire de plus, tant le fait est évident. Mais examinons la qualité des huiles obtenues, celle des tourteaux et leur valeur commerciale.

Les huiles obtenues sont de bonne qualité et absolument identiques à celles que l'on aurait eues en deuxième pression ; par suite leur valeur commerciale est absolument identique. Ces résultats sont d'ailleurs du domaine public ; ils sont démontrés industriellement par un important fabricant d'huile par les presses (M. C.-A. Verminck), qui traite ses tourteaux de première pression par le sulfure de carbone, quoiqu'il soit dans l'obligation de transporter la masse des tourteaux d'une huilerie à l'autre. Les divers autres fabricants par le sulfure de carbone traitent les tourteaux de deuxième pression du commerce, lesquels contiennent une huile ayant jusqu'à 36 0/0 de rancidité, ou des matières premières plus ou moins avariées, ils réalisent leurs huiles à bas prix, mais leur tourteaux à plein prix et c'est pourquoi leur industrie est relativement florissante.

En traitant les tourteaux de première pression aussitôt après leur production on obtient une huile de toute fraîcheur, exempte de rancidité, qu'elle acquiert promptement en séjournant dans les

tourteaux, qui est de qualité lampante ou à fabrique, suivant la qualité de la graine qui leur donne naissance et qui ne contient plus la moindre trace de sulfure de carbone, grâce aux procédés perfectionnés de M. Roumieu.

Les tourteaux épuisés en huile formeront des engrais pour la terre, car on ne cherchera autant que possible, que les graines donnant des tourteaux à la terre. Les tourteaux au sulfure se vendent à peu près au même prix que les similaires obtenus par les presses. Nous ferons remarquer que ces derniers, contenant encore 8 à 10 0/0 d'huile, ont une odeur de rance assez accentuée, alors que les tourteaux au sulfure en sont exempts et, s'ils possèdent une légère odeur de sulfure de carbone, c'est uniquement parce qu'on le veut ainsi, car il est très facile de s'en débarrasser et de la faire disparaître complètement.

Donc, il est bien établi que les huiles et les tourteaux provenant de l'huilerie mixte ne subissent aucune dépréciation commerciale.

Quels sont maintenant les frais de fabrication par l'huilerie mixte.

Les frais d'extraction des huiles de tourteaux du commerce par le sulfure de carbone sont de 12 francs la tonne, soit de 1 fr. 20 les 100 kilogrammes de tourteaux. Or, étant donné les conditions industrielles économiques de l'huilerie mixte et en sachant que les tourteaux de première pression se désagrègent pour ainsi dire seuls, alors que ceux dit du commerce exigent pour être réduit en farine des moyens mécaniques énergiques, on admettra que les frais de fabrication ne sont pas supérieurs à 1 fr. 20 ; mais, pour plus de sûreté, admettons, ce qui est une exagération bien évidente, qu'ils soient de 1 fr. 50 les 100 kilogrammes de tourteaux, soit 0 fr. 75 les 100 kilogrammes de graine.

IV. — *Frais de fabrication par les presses et le sulfure de carbone.*

Les frais de fabrication étant de 1 fr. 50 par 100 kilogrammes de graines, au moyen des presses et l'extraction par le sulfure de carbone étant comptée au prix de 0 fr. 75 par 100 kilogrammes de graines, c'est en tout une somme de 2 fr. 25 par 100 kilogrammes de graines pour le traitement mixte, c'est-à-dire pour l'extraction de toute l'huile contenue dans 100 kilogrammes de graines. Tandis que la fabrication exclusive par les presses coûte 3 francs par 100 kilogrammes de graines traitées, tout en laissant 8 à 10 0/0 d'huile dans les tourteaux.

V. — *Installation de Phuilerie mixte.*

Il est très avantageux de réunir en une seule et même usine, convenablement disposée, les presses et les appareils extracteurs à sulfure de carbone, c'est-à-dire la véritable huilerie mixte, ce qui ne s'est jamais fait jusqu'à ce jour.

A ce groupement absolument rationnel, au point de vue de la technique industrielle, nous trouvons les avantages suivants :

1° La même vapeur est commune aux deux ateliers, d'où économie journalière de combustible ;

2° La force motrice pour actionner l'atelier par les presses ne coûte rien, ou à peu près, puisqu'on a et au delà l'emploi de toute la vapeur d'échappement du moteur pour l'atelier par le sulfure de carbone, d'où grande économie particulière dans la fabrication des huiles de première pression ;

3° Suppression du transport des tourteaux d'une huilerie à l'autre, soit ce qui serait obligatoire sans le groupement des ateliers : l'économie du coût du transport des tourteaux est, on le conçoit, assez importante ;

4° Suppression des scourtins et des rognures de pâte non pressurées, d'où augmentation de la production des presses avec économie du coût, de l'usure et de l'entretien des scourtins ;

5° Obtention d'un fort rendement en huile de pression par l'emploi du filtre-pressé Roumieu ;

6° Obtention de produits supérieurs par le sulfure de carbone (huiles et tourteaux), les tourteaux traités étant récemment obtenus ;

7° Économie sur les frais généraux par le fait même du groupement des ateliers ;

8° Enfin, obtention de toute l'huile, à 1/2 0/0 près, que contient le grain en traitement.

A priori, il semblerait qu'en obtenant des huiles n'ayant plus la moindre trace du dissolvant mélangé à l'huile, il faut chauffer les liquides ; or, ce chauffage à si basse température soit-il opéré, même par l'emploi du vide et avec le précieux concours de la faible température d'ébullition du dissolvant, est cause que l'huile n'a plus l'arôme et la finesse de celle qui aurait été produite en première pression à froid par les presses ; n'y aurait-il que cet inconvénient sur la qualité de l'huile, que l'on ne peut songer à obtenir industriellement des huiles de la qualité à bouche, par les dissolvants volatils, y compris le sulfure de carbone.

Par contre, on pourrait à la rigueur, et avec des appareils appropriés, traiter directement les qualités de graines ne produisant que des huiles de qualité lampante ou à fabrique, et des tourteaux n'allant pas à l'engrais du bétail ; mais, dans ce cas, on se heurte dans la grande industrie, soit celle qui nous occupe, aux difficultés suivantes :

La graine, qui a toute sa teneur en huile, est très difficilement réduite, en farine fine, telle qu'il la faut pour son parfait épuisement en huile par le dissolvant, tandis que la graine privée d'une forte partie de son huile par une première pression laisse un tourteau, ou matière grasse, dont toutes les cellules, renfermant l'huile et les sucs végétatifs, ont été lacérées, ouvertes : s'il en était qui ne le soient pas, elles le seraient assurément par la mise en farine fine du tourteau laquelle est très facile ; de sorte que l'on présente à l'action du dissolvant, non plus de l'huile emprisonnée avec des sucs végétatifs qui la protègent, dans des cellules organiques dont les unes sont ouvertes et les autres fermées, mais bien une farine imprégnée d'huile dont le complet et prompt épuisement, à 1/2 0/0 près, est toujours assuré par le sulfure de carbone, tandis qu'il est loin de l'être sur la grossière farine ou pâte d'une graine non préalablement pressurée, ce, même avec les appareils extracteurs de divers constructeurs, lesquels ne sont pas utilisables dans la grande industrie.

Par conséquent, broyage de la graine, un seul pressurage de la pâte et traitement des résidus par le sulfure de carbone sont de toutes façons les seules opérations avantageuses et fructueuses ; ce sont celles indiquées, démontrées par la grande industrie ; il n'y a donc qu'à s'occuper d'économiser sur cette dernière en groupant les ateliers, en améliorant ou plutôt en utilisant pleinement la qualité des presses, en supprimant les scourtins, enfin, en usant des procédés permettant d'obtenir par le sulfure de carbone des huiles et des tourteaux d'une qualité supérieure à celle de la grande industrie similaire ; c'est ce qui est réalisé par l'huilerie mixte.

C'est à propos des tourteaux qu'il convient d'examiner si l'on peut réellement traiter les qualités de graines qui produisent ceux allant à l'engrais du bétail avec l'huilerie mixte, telle que nous la comprenons : on peut traiter les qualités de graines dont les tourteaux vont au bétail, parce que ceux-ci épuisés en huile et débarrassés complètement du sulfure de carbone, seront absolument acceptés par le bétail. Ce résultat est obtenu par un appareil extracteur perfectionné à étages, qui permet de chasser complé-

tement les dernières traces de sulfure contenues dans les tourteaux ayant subi le traitement.

VI. — Résumé.

La grande variété des graines oléagineuses, par suite, celles de leurs produits : huiles et tourteaux, nous obligent à récapituler les opérations de l'huilerie mixte comme suit :

1° Traitement des graines de nature non amylacée dont le type est celle de sésame, donnant des huiles à bouche et des tourteaux allant à l'engrais de la terre.

Résultats. — Par un seul pressurage, obtention d'un fort quantum d'huile à bouche.

Par le sulfure de carbone, obtention, à 1/2 0/0 près, de toute l'huile contenue dans les tourteaux ; ces derniers, épuisés en huile et en poudre, étant, ainsi que les huiles d'une valeur commerciale égale à celle des mêmes produits obtenus par les presses ;

2° Traitement des graines de nature non amylacée, mais ne donnant que des huiles lampantes ou à fabrique et des tourteaux allant à l'engrais de la terre.

Résultats. — Par une seule pression, obtention d'une grande quantité d'huile de qualité lampante ou à fabrique.

Par le sulfure de carbone, obtention, à 1/2 0/0 près, de toute l'huile contenue dans les tourteaux ; ces derniers, épuisés en huile et en poudre étant, ainsi que les huiles obtenues, d'une valeur commerciale identique à celle des mêmes produits obtenus par les presses.

3° Traitement des graines de nature amylacée, dont le type est celle d'arachide, donnant des huiles de qualité soit à bouche, soit lampante ou à fabrique, et des tourteaux allant à l'engrais du bétail.

Résultats. — Par un seul pressurage, obtention d'un grand quantum d'huile de qualité soit à bouche, soit lampante ou à fabrique.

Par le sulfure de carbone, toute l'huile, à 1/2 0/0 près, contenue dans les tourteaux, ces derniers et les huiles étant d'une valeur commerciale identique à celle des mêmes produits obtenus par les presses.

Le double sujet que nous venons d'esquisser à grands traits, soit la fabrication des huiles par les presses, soit celle par le sulfure de carbone, dont la réunion constitue l'huilerie mixte, est de nature à intéresser vivement les fabricants d'huiles de graines, car sa

réalisation en grand soit dans le midi, soit dans le nord de la France, procurera de nouveaux bénéfices à tous ceux qui la tenteront.

Les innovations intéressantes, pratiques et surtout facilement réalisables dans l'industrie de l'huilerie sont très rares. Celle que nous présentons sous le nom d'*huilerie mixte*, mérite d'attirer l'attention des intéressés.

**N° 155. — Fabrication de l'encre typographique ;
par M. A.-M. VILLON.**

L'encre typographique ordinaire est un mélange de vernis, d'huile de lin et de noir de fumée. Dans les encres plus perfectionnées on fait entrer, dans leur composition, du bleu de Prusse pour abattre le jaune de l'huile de résine, du savon de résine, certaines résines et du siccatif.

La préparation de l'encre typographique comprend essentiellement cinq opérations :

- 1° La purification de l'huile de lin ;
- 2° La cuite de l'huile ;
- 3° La préparation du noir de fumée ;
- 4° Le mélange de l'huile, des divers ingrédients et du noir ;
- 5° Le broyage de l'encre.

PURIFICATION DE L'HUILE DE LIN. — Les huiles de lin et de noix sont les seules qui conviennent pour fabriquer le bon vernis d'imprimerie (1). On donne la préférence à l'huile de lin parce qu'elle est moins chère. D'ailleurs, l'une comme l'autre se traitent de la même façon et ce que nous dirons pour l'huile de lin s'applique également à l'huile de noix.

On emploie, dans la fabrication des vernis, l'huile de lin vieille d'un an ou deux. Chez M. Lorilleux, grand fabricant d'encres d'imprimerie, à Puteaux, l'huile de lin est mise au repos pendant deux ans, dans des réservoirs placés dans un local à température constante, et on la soutire cinq ou six fois pendant ce laps de temps. Dans les imprimeries qui fabriquent elles-mêmes leur vernis, on place les fûts d'huile inclinés de façon que le fond portant le robinet se trouve plus élevé que l'autre. A la réception de l'huile, on laisse les fûts trois mois dans cette position, dans un local à 15°, et on la soutire dans un autre fût disposé de même : on procède ainsi à quatre tirages successifs dans l'espace de douze à

(1) Pour ce qui concerne la nature et la composition des corps gras, on consultera avec intérêt notre *Traité sur les corps gras*, faisant partie de la *Bibliothèque des actualités industrielles*. Paris, 1890 ; Bernard Tignol, éditeur.

quinze mois. A chaque soutirage, il reste une certaine quantité d'huile trouble au fond du tonneau; on rassemble tous ces fonds dans un même tonneau appelé *tonneau au trouble*; par des soutirages successifs, on en retire encore les trois quarts d'huile claire; l'autre quart, constituant le 1,5 à 2 0/0 de la totalité de l'huile, est vendu aux épurateurs.

L'huile de lin vieille est jaune, très transparente; on la distingue aisément de l'huile nouvelle qui est ordinairement trouble et d'une couleur jaune verdâtre. L'huile ancienne a l'avantage d'être plus pure et renferme beaucoup moins d'eau que l'huile nouvelle.

Pendant longtemps on a *dégraissé* l'huile avec des croûtes de pain et des oignons. Cette opération, fort singulière et complètement inexplicable au point de vue chimique, est encore pratiquée dans beaucoup d'ateliers; nous en donnerons les détails en décrivant la cuite de l'huile. Mais aujourd'hui, dans les fabriques bien montées, on remplace le *dégraissage* par une purification qui se fait ainsi :

L'huile est d'abord épurée à l'acide sulfurique concentré. On emploie 3 0/0 d'acide à 66° B. que l'on verse peu à peu dans l'huile contenue dans une cuve en bois doublée de plomb. Sous l'action de l'acide, l'huile verdit de plus en plus, puis devient presque noire, ce qui indique la fin du traitement. A ce point, la matière mucilagineuse est séparée de l'huile et s'y trouve en suspension sous forme de petites particules très foncées, qui se réunissent assez rapidement au fond du récipient. Après vingt minutes, on fait laver l'huile dans une autre cuve où on la traite par une lessive de potasse. Il faut 2 0/0 de cette lessive, pour neutraliser l'acide; on ajoute de l'eau chaude à 50° et on laisse l'huile se séparer, d'abord trouble, puis claire ensuite. Le déchet est de 3 0/0.

Il vaut mieux remplacer l'acide sulfurique par une dissolution aqueuse concentrée de sulfate de fer, que l'on fait agir sur l'huile, pendant une ou deux semaines, dans des cuves plates, sous l'influence de la lumière et en remuant fréquemment; on emploie une partie de solution saturée de sulfate de fer pour dix parties d'huile. Déchet 1,2 0/0.

Vient ensuite la purification. Presque toutes les huiles siccatives renferment, à côté de graisses qui leur sont propres, une quantité de matière grasse non siccative, appelée *palmitine*; celle-ci ralentit d'un côté le séchage du vernis et fait maculer l'encre à l'impression. Il est donc tout d'abord nécessaire, quand on veut préparer un vernis de bonne qualité, d'enlever à l'huile de lin qu'on emploie la palmitine. Cette élimination se fait facilement au moyen de l'acide nitrique. L'acide nitrique, et surtout l'acide fumant, mis

en présence de différentes matières organiques, produit un peu d'acide nitreux, et celui-ci, de même que le restant de l'acide nitrique, décompose la palmitine en acide palmitique et glycérine. L'acide palmitique peut être aisément séparé de l'huile, à l'état de palmitate insoluble de plomb ou de manganèse.

L'huile, entièrement claire, est donc traitée par l'acide nitrique; on se sert de cuves en verre, ou mieux, de grands bacs en pierre de 30 litres de capacité, appelé *bacs de décantation*, et munis d'un côté d'une série de trous superposés. On chauffe l'huile à la température de 50 à 60° dans une chaudière en cuivre; on la fait couler dans les bacs et on ajoute, dans chacun d'eux, 25 grammes d'acide nitrique fumant, soit environ un millième du poids de l'huile et on remue énergiquement. On laisse reposer trois jours, on soutire la partie claire par les trous, et on réunit le restant dans un bac; la portion qui serait encore trouble au bout de quelques jours est filtrée dans un endroit chauffé, à travers une couche de sciure de bois, de noir animal et de laine.

En Angleterre, on purifie l'huile de lin en la chauffant doucement pendant deux heures jusqu'à 300°, puis trois heures à cette température; on ajoute 2 0/0 de magnésie calcinée, on fait bouillir une heure, on décante et on laisse au repos pendant trois mois.

Cuite de l'huile. — Nous examinerons le cas où l'huile a été simplement chauffée et le cas où l'huile a été épurée.

Dans une chaudière en fonte, ayant la forme d'une poire, ayant 2 mètres de hauteur et 1^m,20 à la panse, on met 200 litres d'huile de lin. On la place sur un fourneau chauffé avec des gaz chauds et on porte la température progressivement jusqu'à 180°; l'huile doit mettre trois heures pour arriver à ce point; pendant ce temps, l'eau qu'elle peut renfermer se dégage peu à peu sans causer de boursoufflement. A ce moment, l'huile change de couleur et blanchit; sa surface doit rester unie. On la dégraisse en jetant dans la chaudière 2^{ks} 500 de pain coupé en tranches et une vingtaine d'oignons pelés; on met le couvercle et on laisse cuire pendant une demi-heure; avec une écumoire on enlève le pain et les oignons. Lorsque l'huile a été purifiée, on se dispense de cette opération.

On augmente le feu jusqu'à 300°; il se forme une écume blanche qui monte insensiblement; lorsqu'elle est près de déborder en dehors de la chaudière, on calme l'effervescence en arrosant avec de l'huile froide qu'on a eu soin de mettre en réserve à côté de la chaudière. Pendant ce temps, la chaleur augmente et la température arrive à 300° que l'on soutient pendant trois heures, en calmant

l'effervescence par des arrosages d'huiles. L'écume commence à se dessécher sur les bords de la chaudière; on met le couvercle et on l'entoure de toiles et couvertures pour éviter un refroidissement trop brusque et on baisse le feu. Le lendemain, l'huile est encore chaude; on la verse dans des tonneaux disposés verticalement et dont les fonds supérieurs sont enlevés; ces tonneaux sont munis de robinets, placés à 0^m,05 au-dessus du fond, qui permettent de décanter l'huile après quelques jours de repos. La cuite dure huit heures.

Le chauffage à la vapeur surchauffée est plus régulier et plus facile à régler; aussi les usines de quelque importance l'ont-elles adopté.

Chez M. Lorilleux, la cuite se fait dans des chaudières renfermant 2500 kilogrammes d'huile et chauffées à l'air chaud. Pendant l'opération qui dure de vingt-quatre à cinquante-six heures, un agitateur remue constamment l'huile.

On a ainsi le *verniss fort* qui, une fois refroidi, est gluant et file comme la glu. On doit aussi se procurer du *verniss faible* qui ne diffère du vernis fort qu'en ce qu'il est moins cuit et par conséquent, moins épais et moins gluant. La cuite du vernis faible est un tiers plus courte que celle du vernis fort.

On ne cuit pas l'huile avec la litharge, parce que le vernis qui en résulte s'attache si fort aux caractères qu'il est presque impossible de bien laver les formes, même avec une lessive chaude; de plus l'encre remplit l'œil des lettres au point qu'il n'y a plus l'espérance de les vider, ce qui met un caractère qui a peu servi dans l'état d'être jeté à la fonte. Cependant, dans certaines circonstances, on emploie le *verniss extra-fort* que l'on mélange, en diverses proportions, avec le *verniss fort*. Ce vernis extra-fort se prépare en chauffant l'huile à 150°, pendant une heure, dans une chaudière de fer avec de la litharge, de la terre d'ombre et de la céruse dans les proportions suivantes :

Huile de lin.....	200	kilogr.
Litharge.....	5	—
Terre d'ombre.....	4	—
Blanc de plomb.....	2	—

Un agitateur doit remuer constamment la masse. La chaudière doit avoir une capacité double du volume d'huile qu'on y place pour éviter les débordements. La température ne doit pas dépasser 250°. On cuit douze heures, au bout desquelles la température

doit être de 275° au plus; on chauffe lentement de façon qu'en douze heures, la température arrive à 300°; on abat le feu et on empote dans des tonneaux où l'huile se clarifie lentement en quinze jours environ. On reconnaît que le vernis est arrivé au degré voulu lorsque, mis sur une plaque de verre, il est sec le lendemain, sans bulles blanches et sans aucun louche; si l'essai est louche, on ajoute au vernis encore chaud, 5 0/0 d'essence de térébenthine.

On emploie encore le *vernis siccatif* obtenu par la cuisson de l'huile de lin avec un oxyde ou un sel de manganèse.

L'hydrate d'oxyde de manganèse se mélange dans la proportion de 0,05 0/0 avec l'huile et l'on chauffe quinze heures à 275°. Le bioxyde de manganèse s'emploie dans la proportion de 5 0/0 et on chauffe vingt-quatre heures à 300°. Le vernis ainsi obtenu est très siccatif et épais; si on veut le rendre plus liquide, on l'étend avec un peu d'huile de lin ou d'essence de térébenthine.

Pour préparer le vernis au borate de manganèse on prend 4 parties de ce sel blanc, sec et finement pulvérisé; on les délaye dans 25 parties d'huile de lin, dans un récipient convenable, et on les verse dans 2000 parties d'huile que l'on chauffe une demi-heure, à 250° ou un quart d'heure à 316°; on empote comme à l'ordinaire. Ce vernis est très peu coloré.

Depuis quelque temps, on se sert de l'oléate de manganèse ou du savon de manganèse, dissous au préalable dans de l'éther de pétrole ou de l'essence de térébenthine.

L'huile de lin, chauffée avec 2,5 0/0 d'oxalate de manganèse, à la température de 150 à 160°, pendant trois heures, donne un excellent vernis siccatif peu coloré. En résumé, pour la préparation des encres typographiques de diverses natures, appropriées aux différents genres de travaux, aux modes de tirage et aux conditions de température, on emploie cinq sortes de vernis :

1° Le *vernis extra-fort* préparé par la cuite de l'huile de lin avec la litharge; il est épais, visqueux, gluant et sèche rapidement;

2° Le *vernis fort* obtenu par la cuisson seule de l'huile, c'est le plus employé; il est moins épais et moins gluant que le premier;

3° Le *vernis moyen* moins cuit, moins épais et moins gluant que le vernis fort;

4° Le *vernis faible*, moins épais, moins visqueux que le vernis moyen;

5° Le *vernis siccatif*, préparé en cuisant l'huile avec un sel de

manganèse; il se dessèche beaucoup plus rapidement que tous les autres (1).

MÉLANGE DES MATIÈRES COMPOSANT L'ENCRE. — L'encre typographique est essentiellement composée des produits suivants :

1° *Vernis*. Le vernis faible s'emploie pendant les temps froids et à la presse mécanique; on réserve le vernis fort pour l'été et les travaux soignés imprimés à la presse à bras; le vernis moyen s'emploie en temps ordinaire;

2° *Vernis siccatif*, pour empêcher la *cerne* jaune autour des lettres;

3° *Résine*, colophane ou poix noire pour les encres ordinaires; baume du Pérou ou du Canada ou de copahu pour les encres de qualité supérieure;

4° *Savon de résine*, qui rend l'encre plus courte, plus liante et qui facilite le lavage des formes;

5° *Noir de fumée*, le noir provenant de la combustion de houille ou d'huile lourde est réservé pour l'encre grossière pour journaux; le noir de résine pour les encres de qualité moyenne et le noir de lampe pour les encres fines. Il nous est impossible de donner, dans cette étude, les procédés de préparation de ces noirs que, du reste, l'imprimeur trouve tout préparés dans le commerce.

Nous dirons simplement que tous ces noirs doivent être calcinés dans des fours, pour leur enlever leur teinte fauve;

6° *Bleu de Prusse*, destiné à donner du velouté au noir et à abattre la teinte jaunâtre qu'il possède souvent. On le remplace par l'indigo et d'autres couleurs bleues.

D'autres substances entrent dans la composition de certaines encres; nous en parlerons en traitant des encres spéciales.

Pratiquement, on distingue : les encres surfines, les encres pour vignettes, les encres pour labeur et les encres pour journaux. Nous allons donner leur préparation au point de vue général.

(1) La maison Lorilleux livre ces vernis tout préparés aux prix suivants :

		fr. c.
Vernis extra-fort.....	le kilogr.	4 »
Vernis fort.....	—	3 50
Vernis moyen.....	—	3 »
Vernis faible.....	—	2 50
Vernis siccatif.....	—	3 »

Encre surfine. — L'encre surfine se compose de :

Vernis moyen.....	1000	kilogr.
Vernis siccatif.....	50	—
Baume de copahu.....	150	—
Savon de résine.....	100	—
Bleu de Prusse.....	50	—
Noir de lampe.....	250	—

On place le vernis dans une chaudière en fonte, munie d'un agitateur, et on le chauffe à 100°. On y ajoute un kilogramme de bi-chromate de potasse en poudre fine ; on laisse un quart d'heure à cette température, en remuant constamment puis on chauffe progressivement à 160° et on maintient une heure. On ajoute le bleu de Prusse en poudre très fine, passée aux tainis de soie, et on élève progressivement la température à 250°, que l'on maintient pendant trois heures consécutives. Pendant ce temps, il se dégage d'abondantes vapeurs d'une odeur très désagréable et très combustibles ; aussi la chaudière doit-elle être munie d'un chapiteau pour conduire les vapeurs dans la cheminée. On ajoute le vernis siccatif ; on remue un quart d'heure ; on met le baume de copahu et le savon de résine et on chauffe jusqu'à ce que la masse soit bien homogène.

On laisse refroidir, pendant six heures et on envoie le vernis ainsi composé dans un pétrin malaxeur. Cet appareil se compose d'un cylindre en tôle de 1^m50 de hauteur et de 80 centimètres de largeur, muni d'un agitateur à palettes hélicoïdales commandé par un arbre et une poulie. Il est fermé, à la partie supérieure, par un couvercle mobile et, à la partie inférieure, au moyen d'une porte à glissière, par laquelle on sort l'encre malaxée. Le vernis étant dans l'appareil, on ajoute le noir par fractions et on le mélange intimement ; il faut trois heures pour obtenir un mélange parfait.

Encre pour vignettes. — Cette encre, qui se prépare identiquement comme l'encre surfine, se compose des mêmes matières, mais mélangées dans les proportions suivantes.

Vernis moyen.....	1000	kilogr.
Vernis siccatif.....	50	—
Baume de Canada.....	100	—
Poix noire.....	50	—
Savon de résine.....	100	—
Bleu de Prusse.....	40	—
Noir de résine (double calcination)....	280	—

Encre ordinaire. — L'encre ordinaire se prépare bien plus

facilement que les encres fines et ne demande pas une manipulation aussi soignée : Une bonne encre ordinaire est composée de :

Vernis fort.....	1000	kilogr.
Vernis siccatif.....	50	—
Huile de résine.....	50	—
Poix noire.....	200	—
Savon de résine.....	150	—
Noir de fumée (obtenu avec l'huile de houille).....	320	—

Dans une chaudière en fonte, on chauffe le vernis à 160°, on y ajoute le vernis siccatif, la poix noire, le savon de résine et l'huile de résine; lorsque le tout est bien homogène, on envoie la masse dans le pétrin mélangeur pour lui incorporer le noir de fumée.

Encre pour journaux. — L'encre pour journaux est une encre grossière et bon marché. Parmi les différentes compositions en voici une très usitée :

Vernis faible.....	1000	kilogr.
Vernis siccatif.....	50	—
Huile de résine.....	300	—
Colophane.....	300	—
Savon de résine.....	200	—
Noir de fumée.....	400	—

La manipulation est la même que pour l'encre ordinaire ou de labeur. Nous verrons plus loin les différentes recettes proposées par différents fabricants. Il va sans dire que les vernis forts ou faibles sont plus ou moins mélangés avec du vernis moyen et extra-fort, suivant la saison et la nature de la presse. Nous avons donné ci-dessus les compositions moyennes.

Broyage. — Le broyage de l'encre, sortant du mélangeur, a pour but de l'affiner et de réduire en pâte les petites boules de noir qui ne sont pas imprégnées de vernis. On se sert pour cela de broyeurs à cylindres.

Ils sont formés par trois cylindres en granit, tournant avec des vitesses différentes, de telle sorte que celui qui tourne le plus vite entraîne la pâte que l'on met dans le tamis qui le surmonte. Celle-ci arrive au cylindre de devant, qui a un mouvement de va-et-vient pour son parfait affinage. L'écartement des cylindres se règle à volonté au moyen d'une roue à main.

On fait passer deux ou trois fois la pâte dans la machine, surtout pour les encres fines, en rapprochant de plus en plus les cylindres.

L'encre pour journaux ne passe qu'une fois. Avec une force de 2 chevaux-vapeur on peut broyer 400 à 450 kilogrammes d'encre par jour.

COMPOSITIONS DIVERSES POUR ENCRE TYPOGRAPHIQUES. — Nous réunissons ci-après différentes compositions d'oncres typographiques employées ou proposées par différents auteurs. On y trouvera certainement quelques indications sur l'emploi de nouvelles matières qui, ajoutées ou substituées à quelques-unes de celles qui entrent dans la composition ordinaire, pourront l'améliorer, la rendre plus économique ou en modifier les propriétés. Nous avons soigneusement écarté celles dont l'emploi nous a paru douteux.

1° *Encres de M. Goyneau.*

a. Encre première qualité pouvant servir à la gravure et aux impressions de luxe.

Huile de lin.....	980 kilogr.
Arcanson.....	735 —
Mélasse.....	245 —
Litharge.....	125 —
Noir léger.....	245 —

b. Encre de seconde qualité pour labeur.

Huile de lin.....	880 kilogr.
Arcanson.....	960 —
Mélasse.....	980 —
Litharge.....	122 —
Noir léger.....	490 —

La litharge employée dans ces recettes sert pour cuire l'huile de lin.

2° *Noir d'imprimerie de Chille.*

Huile de résine.....	1000 kilogr.
Résine.....	750 —
Savon blanc.....	180 —

3° *Encre d'impression de Pratt.*

Huile de résine.....	1000 kilogr.
Colophane.....	400 —
Savon de résine.....	100 —

4° *Encre de Ros.*

Térébenthine de Venise.....	900 kilogr.
Savon mou.....	1000 —
Oléine.....	400 —
Noir de fumée.....	400 —

5° *Encre d'Arthus et de Fleickstein.*

Térébenthine de Venise.....	675	kilogr.
Savon mou	750	—
Oléine.....	300	—
Noir de fumée.....	450	—
Bleu de Paris	80	—
Acide oxalique	40	—
Eau	80	—

6° *Encre d'imprimerie de M. Mourlat.*

Brai de houille	50	kilogr.
Bitume de Judée.....	50	—
Noir de fumée.....	40	—
Bleu de Prusse.....	20	—
Huile de houille.....	100	—

7° *Encres de MM. Macé et van Peret.*

	Pour vignettes.	Pour labours.	Pour journaux
	kg	kg	100kg
Brai de houille.....			
Bitume de Judée.....	150	100	.
Huile de houille.....	300	400	500
Bleu de Prusse.....	20	20	10
Noir animal.....	300	100	.
Noir de fumée.....	230	300	390

PROPRIÉTÉS DE L'ENCRE TYPOGRAPHIQUE. — L'encre typographique doit avoir une consistance telle qu'elle ne doit pas couler ni adhérer trop fortement aux caractères. Elle doit se fixer sur le papier, sur lequel on l'applique, sans laisser de cerne jaunâtre autour des lettres.

L'encre d'imprimerie est insoluble dans l'eau, inaltérable par la chaleur et n'est pas enlevée par les dissolvants ordinaires des corps gras, tels que le sulfure de carbone, l'éther, la benzine, le pétrole léger, etc. Le papier imprimé, chauffé en tubes scellés avec ces différents dissolvants, demeure inaltéré. Les lessives alcalines n'ont également aucune action sur ce papier.

Un seul réactif semble détruire les caractères imprimés à l'encre typographique, c'est l'acide sulfurique. Sous l'influence de ce réactif, le papier, lavé de suite à grande eau, peut être blanchi; le vernis de l'encre se change en un corps brun, soluble dans l'eau, et le noir n'étant plus retenu est facilement détaché par l'eau. Mais pendant l'action de l'acide, le papier est transformé en parchemin végétal.

M. Bourseille a confectionné une encre typographique tout à fait indélébile dont voici la recette :

Encre typographique.....	843,75 ^{kg}
Eau régale.....	125,00
Solution de nitrate d'argent (10 0/0)	31,25

Il nous reste à indiquer la consommation de l'encre : 1 kilogramme suffit pour imprimer 1,300 exemplaires de feuilles de journaux grand format et 3,000 exemplaires de feuilles petit format.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

Absorption de l'hydrogène sélénié par le sélénium à haute température; H. PÉLABON (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1292). -- On sait, depuis les expériences de M. Ditte en 1872, que le sélénium liquide, chauffé en présence d'un mélange d'hydrogène et d'acide sélénydrique, réagit par refroidissement.

L'auteur a constaté de son côté que le gaz absorbé par le sélénium liquide chauffé dans l'hydrogène renferme de fortes proportions d'hydrogène sélénié.

P. A.

Action de l'oxygène sur le sodammonium et le potassammonium; A. JOANNIS (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1370). — Lorsqu'on fait passer de l'oxygène pur et absolument sec dans un de ces ammoniums dissous dans du gaz ammoniac liquéfié et maintenu à une température de — 50° environ, pour que la tension de vapeur de ce liquide soit faible, on constate que l'oxygène est assez rapidement absorbé; la liqueur, qui au début était mordorée si la solution était concentrée, devient d'un bleu noir, puis d'un bleu de plus en plus pâle à mesure que l'ammonium alcalin disparaît. Si l'on opère lentement, on peut déterminer assez exactement la quantité d'oxygène qui produit la décoloration totale de ces ammoniums et la transformation de ce corps en une sorte de précipité gélatineux, ayant l'apparence de l'alumine, en suspension dans l'ammonium liquide.

Action sur le sodammonium. — Le précipité obtenu avec ce

corps se présente, lorsqu'on a chassé l'ammoniaque qui le tenait en suspension, sous forme d'une poudre d'un blanc rosé. Elle se dissout dans l'eau sans mettre en liberté de gaz, mais avec un grand dégagement de chaleur.

L'analyse conduit à la formule brut $2\text{NaO}.\text{AzH}^3$ que l'on peut écrire Az $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Na} \\ \text{Na} \end{array} \right. \text{O.H}$. Ce corps serait l'hydrate d'oxyde de disodammonium.

On a vu [*Bull.* (3), t. 6, p. 167] que l'auteur avait obtenu déjà un composé $\text{AzH}^3\text{Na}^2\text{Cl}$, qui serait le chlorure correspondant.

Mais lorsque le composé $2\text{NaO}.\text{AzH}^3$ est obtenu, l'action de l'oxygène n'est pas épuisée, car on peut fixer sur cette masse gélatineuse en suspension dans l'ammoniaque deux nouveaux équivalents d'oxygène. Le composé obtenu NaO^3 ne contient plus d'ammoniaque; il est rose pâle. Traité par l'eau, il dégage de l'oxygène et se transforme en l'hydrate de bioxyde décrit par M. Vernon-Harcourt.

C'est le composé le plus oxydé du sodium qu'on ait obtenu.

Action sur le potassammonium. — Le produit obtenu au moment où la solution est décolorée a pour composition KO^3 . C'est un précipité gélatineux en suspension dans l'ammoniaque liquéfiée; il est d'un rose un peu plus foncé que le composé $2\text{NaO}.\text{AzH}^3$.

Si on continue à faire passer l'oxygène, la couleur passe d'abord au rouge brique, puis devient plus claire pour devenir à la fin jaune de chrome. Le composé rouge brique a pour formule KO^3 , le composé jaune KO^4 . C'est le terme le plus oxydé qu'on puisse faire.

Le bioxyde est soluble dans l'eau et donne une liqueur oxydante, mais assez stable.

Le tétraoxyde se dissout dans l'eau avec dégagement d'oxygène.

Si on fait tomber une goutte d'eau dans le tube où se trouve le bioxyde KO^3 , il se fait parfois une explosion, et on constate la présence d'une matière jaune qui semble être le tétroxyde et d'une matière violacée qui paraît être du potassium.

P. A.

Préparation du zirconium et du thorium; L. TROOST (*C. R.* 1893, t. 116, p. 1227). — Le zirconium, que l'auteur avait obtenu autrefois par l'action de l'aluminium sur le fluozirconate de potassium à la plus haute température d'un fourneau à vent, peut être obtenu facilement par une réaction plus simple dans le four électrique avec un courant de 30 à 35 ampères de 70 volts.

On fait un mélange intime de zircone avec une quantité de charbon de sucre (très finement tamisé) inférieure à celle qui est théoriquement nécessaire pour la réduction. Le mélange, fortement comprimé sous forme de petits disques, est placé dans une coupelle en charbon.

On le soumet alors à l'action de l'arc électrique dans un appareil clos, traversé par un courant lent de gaz acide carbonique, qui a surtout pour but d'éviter, pendant le refroidissement, le contact de l'air avec le métal, qui pourrait brûler et se retransformer en zircone.

La réduction est immédiate et donne de petites masses métalliques qui ne sont pas du zirconium pur, mais un véritable carbure de zirconium ; l'analyse donne des chiffres qui s'éloignent peu de ceux qu'exige la formule ZrC^2 .

Lorsqu'on prend la précaution de brasquer avec de la zircone la coupelle en charbon, on diminue de plus en plus la teneur en carbone de la fonte de zirconium.

Cette fonte, d'un gris d'acier, est extrêmement dure ; elle raye profondément le verre et n'est pas entamée par les limes les mieux trempées.

Elle est inaltérable à l'air à la température ordinaire et ne s'oxyde que superficiellement au rouge quand elle est peu carburée. Elle brûle, au contraire, avec vif éclat quand elle est très carburée. Elle est inattaquable par l'eau et par les acides, sauf par l'acide fluorhydrique qui réagit, même lorsqu'il est très étendu.

On n'observe point dans cette expérience la volatilisation de la zircone que M. Moissan a obtenue avec des courants plus intenses.

Mais si on emploie du zircon (silicate de zirconium) dans le four de MM. Ducrétet et Lejeune, à paroi de mica, on voit se produire des filaments de silice qui s'enchevêtrent peu à peu et forment un véritable feutrage.

Le thorium, obtenu autrefois par l'auteur en électrolysant le chlorure fondu, s'obtient par la même méthode que le zirconium.

On fait un mélange intime de thorine et de charbon de sucre très finement tamisé et employé en quantité inférieure à celle qui est théoriquement nécessaire pour la réduction de l'oxyde.

Le mélange, fortement comprimé en petits disques et placé dans une coupelle en charbon, est soumis à l'action de l'arc électrique dans un appareil clos traversé par un courant lent d'acide carbonique.

La réduction se fait plus facilement qu'avec la zircone et donne une masse métallique fondue qui contient du carbone. La compo-

sition de cette fonte donne des chiffres qui s'éloignent peu de ceux qu'exige la formule ThC^3 . Sa densité à 15° est 10,15.

On diminue la proportion de carbone en brasquant la coupelle avec de la thorine. Cette fonte est moins dure que celle de zirconium ; elle ne raye que faiblement le verre et elle est très cassante.

Elle décompose l'eau à froid en dégageant de l'hydrogène et de l'hydrogène carboné très odorant. Elle s'altère peu à peu au contact de l'air humide en foisonnant (comme le fait la chaux vive au contact de l'eau) et donnant une poudre qui, suivant la richesse de la fonte en carbone, est d'un gris plus ou moins noir ou presque blanc. Chauffée au rouge, cette fonte brûle avec plus de rapidité et plus d'éclat que la fonte de zirconium.

En refondant ce carbure avec un excès de thorine, on obtient de petites masses métalliques qui ne s'altèrent plus à l'air et dont l'étude se poursuit.

P. A.

Sur l'extraction de la zircone et de la thorine ;
L. TROOST (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1418). — On a vu, dans le mémoire précédent, que le zircon perd de la silice dans le four électrique.

Ce fait permet de se débarrasser de la presque totalité de la silice contenue dans le silicate de zircon.

Le zircon pulvérisé est intimement mêlé avec un excès de charbon finement tamisé, et comprimé en petits cylindres que l'on soumet, sur une coupelle en charbon, à l'action de l'arc électrique, dans un appareil clos traversé par un courant lent de gaz acide carbonique. Dans ces conditions, la production des filaments de silice se fait très rapidement, elle est accompagnée d'une fumée noire épaisse qui montre qu'il n'y a pas uniquement vaporisation de la silice, mais aussi, pour une certaine partie, réduction de la silice par le charbon et, par suite, production de silicium pulvérulent, qui, entraîné, se réoxyde en dehors de l'arc électrique. De sorte qu'à côté de la vaporisation proprement dite, il y a une volatilisation apparente de la silice, résultant d'un double phénomène de réduction et de réoxydation successives.

Dans ces conditions le zircon, qui contenait avant l'expérience environ 33 0/0 de silice, laisse un produit qui n'en contient plus que de 1 à 1,5 0/0.

L'extraction de la zircone du zircon se trouve ainsi notablement simplifiée.

Si, au lieu du mélange de zircon et de charbon, on expose à la

température de l'arc électrique du zircon seul, il fond, mais la vaporisation de la silice est lente, fort incomplète, et entraîne une proportion notable de zircone.

La thorite et l'orangite (silicates de thorine), donnent des résultats analoges.

P. A.

Sur les fluorures alcalino-terreux ; C. POULENC (*C. R.*, 1898, t. 116, p. 987). — Le fluorure de strontium, connu seulement à l'état amorphe avant les travaux de l'auteur, a une densité de 2,44. Insoluble dans l'eau froide, il est à peine soluble dans l'eau chaude. L'acide chlorhydrique bouillant le dissout, alors que l'acide azotique ne l'attaque que difficilement.

Ce fluorure, obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure, présentait l'aspect d'une matière transparente et cristalline, mais mal définie.

Pour l'obtenir nettement cristallisé, on a fait usage comme fondant d'un mélange à parties égales de fluorhydrate de fluorure et de chlorure de potassium. Il ne se fait pas de fluorure double et on obtient le fluorure de strontium cristallisé en beaux octaèdres réguliers et transparents.

P. A.

Sur les fluorures de cuivre ; POULENC (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1446). — Les fluorures de cuivre anhydres étaient inconnus jusqu'à présent.

L'auteur a réussi à obtenir le fluorure cuivreux et le fluorure cuivrique.

Fluorure cuivreux Cu^2F^2 . — Ce corps peut se préparer de deux manières.

Action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure cuivreux. — La transformation du chlorure cuivreux ne commence qu'au rouge sombre. A cette température, la masse est fondue, transparente, d'un beau rouge rubis ; c'est un mélange de fluorure et de chlorure cuivreux.

La réaction ne devient complète qu'à la température de volatilisation du fluorure cuivreux, qui est d'environ 1100° à 1200°.

Dissociation du fluorure cuivrique anhydre. — Chauffé dans un courant d'acide fluorhydrique, le fluorure cuivrique anhydre n'éprouve un commencement de dissociation que vers 600° : température que l'emploi d'une nacelle de cuivre, au lieu de platine, abaisse au voisinage de 500°. Il paraît y avoir réduction du fluorure cuivrique par le cuivre.

La réaction est à peu près complète vers 1000°, température de

fusion du fluorure cuivreux ; mais il vaut mieux élever cette température au point de volatilisation de ce composé, c'est-à-dire vers 1100° à 1200° , pour avoir ce produit à l'état de pureté.

Propriétés. — Fondu, il se présente sous l'aspect d'une masse transparente, rouge rubis, à cassure cristalline. Sa volatilisation le transforme en une poudre assez légère d'un rouge foncé.

Abandonné à l'air, il bleuit en se transformant en fluorure cuivrique.

Au contact de l'eau, la transformation devient plus rapide et le fluorure cuivrique reste en dissolution. Il est insoluble dans l'alcool à 90° .

L'acide chlorhydrique bouillant le dissout ; mais cette solution n'est pas précipitée par l'addition d'une grande quantité d'eau, ce qui le distingue du chlorure cuivreux. L'acide azotique l'attaque très vivement, avec dégagement de vapeurs rutilantes ; quant à l'acide sulfurique, même à chaud, il n'a que peu d'action sur ce composé.

La calcination à l'air le transforme en oxyde de cuivre.

L'hydrogène le réduit facilement au rouge et constitue ainsi un procédé rapide de dosage du cuivre dans ce fluorure.

Fondu avec les carbonates alcalins, il est décomposé en oxyde de cuivre et fluorure alcalin.

Fluorure cuivrique CuF^2 . — Ce corps peut être obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le fluorure de cuivre amorphe à 500° ou sur l'oxyde de cuivre ou le fluorure hydraté à 400° .

C'est une poudre blanche cristalline qui, exposée à l'air, se colore peu à peu en bleu verdâtre par suite d'hydratation.

Elle bleuit avec l'alcool ou l'éther aqueux.

Les acides chlorhydrique, azotique et fluorhydrique la dissolvent facilement.

Chauffé à l'air à 300° , ce corps se transforme en oxyde ; cette transformation est intégrale et peut servir au dosage du cuivre. L'hydrogène le réduit facilement.

La vapeur d'eau le décompose à basse température en oxyde de cuivre et acide fluorhydrique. Dans les mêmes conditions, on obtiendra, avec l'hydrogène sulfuré, du sulfure de cuivre et, avec l'acide chlorhydrique gazeux, du chlorure cuivrique.

Les carbonates alcalins fondus le transforment en oxyde de cuivre et fluorure alcalin.

P. A.

Sur la préparation de l'alumine dans l'industrie;
A. DITTE (*C. R.* 1893, t. 116, p. 509). — La réaction expliquée dans un mémoire précédent permet de se rendre compte de l'un des modes de fabrication de l'alumine. Le minerai alumineux (bauxite) est traité par de la soude caustique, puis l'aluminate obtenu est mélangé avec une petite quantité d'alumine cristallisée, telle que celle qui se produit lorsqu'on traite à froid la solution d'aluminate par un courant d'acide carbonique; on agite le mélange: une réaction se produit à la température ordinaire; elle donne lieu à la précipitation d'hydrate d'alumine facile à laver, et au bout de quelques heures il ne reste qu'une faible proportion d'alumine dissoute dans le liquide; celui-ci rentre dans la fabrication et l'opération ne nécessite d'autre appareil qu'un agitateur.

Or, l'auteur a montré que les aluminates alcalins sont des sels que l'eau décompose et que, même en présence d'un excès d'alcali, l'introduction de quelques cristaux d'alumine hydratée dans leur dissolution suffit pour empêcher l'établissement d'un équilibre et pour entraîner la décomposition de l'aluminate, avec une rapidité d'autant plus grande que le mélange est mieux agité. Dans l'opération industrielle, ces cristaux, nécessaires à la réaction, sont apportés précisément par l'addition à l'aluminate d'un peu du dépôt que l'on obtient en le traitant à froid par un courant d'acide carbonique, dépôt qui est constitué en totalité ou en partie par de l'hydrate alumineux cristallisé. On comprend bien, une fois connu le mécanisme de la décomposition de l'aluminate alcalin, que rien ne puisse remplacer ces cristaux qui la provoquent, et qu'en particulier l'alumine gélatineuse n'ait aucun effet, incapable qu'elle est de déterminer la cristallisation de l'alumine simplement dissoute dans la solution alcaline et, par suite, de rompre continuellement l'équilibre qui tend à s'établir dans la liqueur; lorsqu'on se borne à faire traverser l'aluminate par un courant d'air, c'est seulement quand l'acide carbonique que cet air renferme a précipité un peu d'alumine cristallisée, que la réaction qui donne lieu à la décomposition progressive de l'aluminate alcalin s'accomplit régulièrement.

La manière dont se forme ce précipité d'alumine explique bien qu'elle soit très pure; en effet, les substances telles que la silice, l'acide phosphorique, etc., que la bauxite renferme et qui ont été dissoutes par l'alcali employé à l'attaque de ce minerai, n'éprouvent aucun effet de la part de l'alumine cristallisée et restent dans les eaux-mères après la précipitation de celle-ci; il n'en est plus de même lorsque, comme dans l'ancien procédé, on décompose

l'aluminate par un courant d'acide carbonique capable de détruire également les silicates et certains phosphates dissociés : les matières étrangères précipitées en même temps que l'alumine restent avec elles ; il ne saurait en être ainsi, dans le dépôt qui provient de la destruction des aluminates alcalins sous l'influence de l'hydrate d'alumine cristallisé.

P. A.

Sur la chaleur dégagée dans la combinaison du brome avec quelques substances non saturées de la série grasse; W. LOUGUININE et Irv. KABL-KOW (C. R., 1893, t. 116, p. 1197). — On n'avait point encore déterminé les chaleurs dégagées dans la combinaison du brome avec les substances non saturées.

Voici le dispositif adopté.

On pesait le laboratoire en platine de M. Berthelot, d'abord vide, puis avec environ 80 grammes de tétrachlorure de carbone, employé comme dissolvant. On introduisait dans le laboratoire une quantité déterminée de la substance étudiée, prise généralement en excès par rapport au brome. Le laboratoire avec la substance était également pesé. Enfin, le brome, pesé au $\frac{1}{10}$ ^e de milligramme, dans une ampoule de verre terminée par un tube, était placé au fond du laboratoire, le tube de l'ampoule passant par une ouverture du bouchon paraffiné qui fermait le col du laboratoire. Dans ce bouchon passait également une tige de platine assez forte soutenant un petit agitateur à hélice.

Après la dixième lecture de la période initiale, un coup donné sur le haut du tube de l'ampoule brisait celle-ci sur le fond du laboratoire ; immédiatement après, on mélangeait le contenu du laboratoire à l'aide de l'agitateur de platine plongé dans le laboratoire, la réaction se produisait assez vite et la période principale de l'expérience ne durait guère que sept minutes et au plus douze. Le calcul des résultats des expériences se faisait de la manière habituelle, en appliquant la correction pour le refroidissement calculée par la méthode Regnault ; cette correction ne dépassait guère 2 à 3 0/0 de l'élévation de température totale ; elle n'a atteint que deux ou trois fois 6 0/0. L'expérience était calculée en prenant les substances mises en réaction et le produit de la réaction dissous dans le chlorure de carbone ; la chaleur spécifique du chlorure CCl_4 étant inconnue, on a admis pour elle la valeur que Kopp a trouvée pour C_2Cl_6 .

Comme contrôle on a soumis le produit de la réaction à deux modes différents d'analyses.

On les distillait sous une faible pression (80^{mm}) pour éloigner le dissolvant et l'excès de substance mise en réaction, on déterminait le brome dans le résidu par la méthode Carius et l'on introduisait dans le laboratoire, sans le déboucher, de l'eau, et, en agitant fortement, on faisait dissoudre le HBr qui pouvait s'être formé; puis on recueillait dans un flacon le contenu du laboratoire et on déterminait HBr par titration.

On a étudié ainsi :

1° Le triméthyléthylène; 2° l'hexylène; 3° le diallyle; 4° l'alcool allylique; 5° le bromure d'allyle.

a. Le triméthyléthylène, soigneusement fractionné et distillant de 38 à 38°,5, a donné pour la réaction $C^3H^{10} + Br^2 = C^3H^{10}Br^2$, comme moyenne de trois expériences : 27285 calories pour une molécule en grammes. L'expérience extrême diffère de cette moyenne de moins de 0,11 0/0; dans cette réaction il y avait à peine des traces de HBr dégagé; l'analyse par la méthode Carius a également donné des chiffres très satisfaisants; la réaction a été, pour certains cas, tout à fait nette.

b. L'hexylène avait été soigneusement fractionné; la portion distillant entre 68-68°,5 a donné pour la réaction et la molécule en grammes : $C^6H^{12} + Br^2 = C^6H^{12}Br^2$ 28843 calories; moyenne de trois expériences ne différant de l'expérience extrême que de 0,33 0/0.

Dans ces expériences il a été dégagé de 0,15 à 0°,37 0/0 du brome total à l'état de HBr.

c. Le diallyle pris pour l'expérience distillait à 59°,25.

Dans ce cas un excès de substance pouvait amener des erreurs notables, car il pouvait se produire à côté de $C^6H^{10}Br^4$ également $C^6H^{10}Br^2$; c'est pourquoi on n'a pris qu'une quantité de diallyle correspondant exactement à la quantité de brome employé. On a obtenu pour la réaction $C^6H^{10} + 2Br^2 = C^6H^{10}Br^4$ pour 1 molécule en grammes 56114 calories, moyenne de trois expériences ne différant de l'expérience extrême que de 0,45 0/0.

La quantité de brome dégagé à l'état de HBr variait de 0,4 à 0,6 0/0.

d. L'alcool allylique, distillant de 95,7 à 96° a donné pour la réaction $C^3H^6O + Br^2 = C^3H^6Br^2O$: 27732 calories, moyenne de deux expériences différant des deux expériences d'à peu près 4 0/0; malheureusement, dans ce cas, la réaction n'est pas nette, car il se dégage une quantité de HBr formant jusqu'à 2,6 0/0 de la quantité totale du brome employé.

f. Le bromure d'allyle, qui a servi aux expériences, distille

à 69°,75. Dans l'étude de ce corps il faut employer moins de dissolvant que pour les précédents et en prendre un peu moins de 50 grammes, car autrement la réaction devient trop lente. En employant la quantité indiquée, on ne trouve qu'une quantité très petite de HBr (à peu près 0,15 0/0). Dans cette réaction, il reste toujours une certaine quantité de Br non combinée que l'on a déterminée par titration et soustrait de la quantité totale de brome mis en réaction ; on a trouvé que la quantité de chaleur dégagée dans la réaction pour une molécule en grammes



moyenne différant de l'expérience extrême d'à peu près 1 0/0.

On peut conclure de ces expériences :

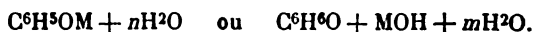
1° Que la chaleur dégagée dans la combinaison du brome avec les hydrocarbures étudiés croît quand on monte dans la série des homologues ;

2° Que la présence d'un atome Br remplaçant H dans les hydrocarbures étudiés ralentit considérablement la vitesse de la réaction d'addition du brome ;

3° Qu'en présence du groupe OH la réaction d'addition cesse d'être nette et est accompagnée d'une réaction de substitution.

P. A.

Sur la composition de quelques phénates alcalins hydratés ; R. DE FORCRAND (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 192). — La formule des phénols potassé et sodé, obtenus par action directe du métal, ne fait pas de doute. Mais les *phénates alcalins* peuvent être considérés comme ayant pour formule



L'auteur a repris l'étude de la question.

Les phénates de potasse et de soude, desséchés à froid dans l'air sec, donnent des composés de formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{MO}$, ou tendant vers cette formule.

C'est donc la première formule donnée plus haut qu'on doit accorder aux phénates alcalins.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 156. — Sur l'isoconicine; par M. A. LADENBURG.

La note que j'ai publiée sur ce sujet dans les *Berichte der deutschen chem. Ges.* (t. 26, p. 854) a été analysée dans ce *Bulletin* par M. L. Simon. Comme celui-ci ajoute à l'extrait une critique, je crois utile, afin d'éclaircir la question et de montrer l'insuffisance de la critique, de répéter ici les vues théoriques qui, d'après moi, peuvent expliquer la nature de l'isoconicine.

On connaît maintenant deux conicines isomères qui ont la même formule de constitution, mais qui diffèrent par les propriétés de leurs sels de platine et par leurs propriétés optiques, le pouvoir rotatoire étant $+18^{\circ},79$ et $+8^{\circ},19$.

J'ai prouvé qu'on a affaire ici à une stéréo-isomérisie. La formule de la conicine ne contenant qu'un atome de carbone asymétrique, la théorie de Van t'Hoff et Le Bel ne prévoit que les isomères connus depuis mon travail sur la synthèse de la conicine : les conicines dextro- et lévogyre et la conicine racémique. Pour se rendre compte de l'isoconicine, j'ai émis l'hypothèse que les trois valences de l'azote n'étaient pas dans un même plan, que celle qui n'appartient pas à l'anneau se trouve ou au-dessus ou au-dessous du plan de l'anneau. Ceci posé, on prévoit de nouveaux isomères des pipéridines substituées, le radical substituant étant ou du même côté que la troisième valence de l'azote ou du côté opposé. Si l'on suppose, en outre, que cet azote asymétrique dévie le plan de la lumière polarisée comme le fait le carbone asymétrique, on conçoit l'existence et les propriétés de l'isoconicine.

L'hypothèse énoncée pouvait être contrôlée par des expériences aboutissant au dédoublement de combinaisons azotées ne contenant pas de carbone asymétrique et produisant pourtant des corps déviant la lumière polarisée. Des expériences infructueuses de ce genre ont déjà été faites, mais on s'est toujours servi de corps dont la constitution est très différente de celle de la conicine, ne

contenant pas l'azote dans un anneau. J'ai donc essayé de dédoubler l'hydroquinoléine, dérivé substitué de la pipéridine ne contenant pas d'atome de carbone asymétrique.

Mais malgré des cristallisations répétées systématiquement du tartrate de la tétrahydroquinoléine, je n'ai point réussi à obtenir une base active.

Pourtant un tel dédoublement devrait être possible si l'hypothèse de l'azote asymétrique était exacte, de sorte que je trouve dans ces essais purement négatifs un argument contre l'hypothèse émise, et c'est justement ce point que M. Simon a cru devoir contester.

**N° 157. — Sur les isomères acycliques du bornéol ;
par M. Ph. BARRIER.**

Certaines essences naturelles telles que l'essence de licari kanali, de coriandre, de linaloe, d'Andropogon schœnanthus et de roses sont presque exclusivement constituées par des principes chimiquement définis répondant tous à la formule $C^{10}H^{18}O$ et possédant les propriétés générales des alcools.

Ces corps étudiés d'une manière plus ou moins complète par MM. Gladstone, Grosser, Jacobsen, Eckart, Semmler, se présentaient comme autant d'espèces chimiques isolées, sans autre relation apparente que l'identité de leur composition; et la constitution de la plupart d'entre eux était inconnue.

Pour compléter les recherches entreprises par moi sur l'essence de licari kanali de M. Morin, j'ai dû reprendre l'étude comparative de ces divers alcools, et ce sont les résultats obtenus dans cette recherche qui font l'objet de ce mémoire.

Les alcools de cette catégorie actuellement connus sont : 1° le licaréol; 2° le coriandrol; 3° le linalol; 4° le géraniol; 5° le rhodinol.

Je les étudierai successivement dans l'ordre ci-dessus mentionné.

Licaréol.—En 1882, M. Morin (1) a montré que l'essence de licari kanali renfermait un corps de formule $C^{10}H^{18}O$ et s'est borné à étudier sur cette substance l'action du gaz chlorhydrique et celle du chlorure de zinc. J'ai repris cette étude très incomplète dans le but d'établir la nature du composé $C^{10}H^{18}O$ et d'en déterminer la constitution.

L'essence de licari kanali du commerce soumise à deux frac-

(1) MORIN, *Comptes rendus*, t. 92, p. 998 (1881); t. 94, p. 733 (1882).

tionnements consécutifs fournit abondamment un liquide bouillant entre 198-200° donnant à l'analyse les chiffres correspondants à la formule $C^{10}H^{18}O$;

Matière.....	0,3512
Acide carbonique.....	1,009
Eau.....	0,3745

Ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	77.6	77.9
H.....	11.8	11.6

Cette substance, que je désignerai dès maintenant sous le nom de *licaréol*, est un liquide incolore légèrement huileux, doué d'une odeur douce assez agréable. Elle bout sans décomposition appréciable à 198-199° sous la pression ordinaire, sa densité à 0° est égale à 0,8819, elle dévie à gauche et son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -18^{\circ}21'$. Ses indices sont pour le rouge et le bleu :

$$n_{615} = 1,4635, \quad n_{432,6} = 1,4775,$$

à la température de 15°,4.

Oxydation. — Le licaréol est aisément oxydé par le mélange chromosulfurique et les produits d'oxydation diffèrent suivant la proportion du réactif oxydant que l'on emploie.

Avec une quantité du mélange chromosulfurique capable de fournir O^3 pour une molécule de licaréol, on obtient surtout un composé neutre de nature aldéhydique que j'ai nommé *licaréol* et qui possède la formule $C^{10}H^{16}O$;

Matière.....	0,3192
Acide carbonique.....	0,922
Eau.....	0,3075

Ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	78.7	78.9
H.....	10.7	10.5

Le licaréol est un liquide incolore, mobile, d'une odeur citronnée, bouillant à 118-122° sous une pression de 20 millimètres, sa densité à 0° égale 0,9119, il est inactif. Ses indices sont :

$$n_{615} = 1,4736, \quad n_{432,6} = 1,4907,$$

à la température de 17°,8.

Il se combine au bisulfite de sodium, réduit énergiquement la dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent; traité par le pentachlorure de phosphore le licaréol donne lieu à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique tandis qu'il distille du paracymène $C^{10}H^{14}$. Avec l'hydroxylamine il donne une oxime huileuse d'odeur aromatique bouillant vers 150° sous une pression de 15 millimètres en s'altérant légèrement, cette oxime a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière.....	0,3674
Acide carbonique.....	0,963
Eau.....	0,339

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}AzO$.
C.....	71.4	71.8
H.....	10.2	10.1

La licaréaldoxime perd une molécule d'eau par ébullition avec l'anhydride acétique et on obtient un composé liquide bouillant vers $138-140^{\circ}$ sous une pression de 15 millimètres qui constitue le nitrile licarique $C^{10}H^{15}Az$, car il fixe de l'eau par une longue ébullition avec la potasse alcoolique en même temps qu'il dégage de l'ammoniaque, et il fournit le sel de potassium de l'acide licarique $C^{10}H^{15}O^2$ dont j'ai analysé les sels d'argent et de baryum.

I. — 0,495 de licarate d'argent ont donné 0,193 d'argent métallique, ce qui fait en centièmes 38,9; la formule $C^{10}H^{15}O^2Ag$ exige 39,2.

II. — 0,6354 de sel de baryum ont donné 0,186 de baryum, ce qui correspond à 29,2; la formule $(C^{10}H^{15}O^2)^2Ba$ exige 29,08.

On obtient ce même acide licarique en petites quantités par oxydation du licaréol au moyen du permanganate de potassium en milieu neutre.

Lorsqu'on emploie une proportion du mélange chromosulfurique capable de dégager O^{10} pour une molécule de licaréol, les résultats sont différents, on obtient alors plusieurs acides parmi lesquels j'ai reconnu les acides carbonique, formique, acétique, ce dernier en quantité prépondérante, et une petite quantité d'un acide gras supérieur qui m'a semblé être l'acide isobutyrique. Il se forme simultanément une quantité très appréciable d'acide térébique que j'ai caractérisé par son point de fusion et l'analyse de son sel de baryum.

Action du brome. — Le brome s'unit au licaréol par voie d'ad-

dition, les deux corps réagissent dans la proportion de deux molécules du premier pour une du second.

Les deux substances étant dissoutes chacune dans deux fois leur poids d'acide acétique cristallisable, on verse peu à peu la dissolution de brome dans la solution acétique de licaréol, en refroidissant avec de l'eau glacée après chaque addition. Si les proportions ci-dessus indiquées ont été bien observées, on obtient une liqueur incolore; il faut éviter un excès de brome, car dans ce cas, la liqueur est colorée et dégage de l'acide bromhydrique. On précipite par l'eau et on lave la masse visqueuse incolore qui se sépare, d'abord avec une solution de carbonate de sodium, puis avec de l'eau pure, et on abandonne dans le vide sec. Cette matière a donné à l'analyse des chiffres correspondant à un tétrabromure $C^{10}H^{18}Br_4O$.

I. — 0,521 de matière ont donné 0,825 de bromure d'argent, ce qui correspond à 67,3 0/0 de brome; la formule $C^{10}H^{18}Br_4O$ exige 67,5.

II. — 0,612 de matière ont donné 0,9667 de bromure d'argent, ce qui correspond à 67,2 0/0 de brome.

Ce tétrabromure mis à l'ébullition avec de l'eau et de l'oxyde d'argent perd son brome à peu près complètement en donnant une matière soluble dans l'eau, qui est probablement un alcool polyatomique.

Action de l'acide chlorhydrique gazeux. — Le gaz chlorhydrique sec est absorbé rapidement par le licaréol refroidi avec de la glace, le mélange brunit fortement et lorsque l'absorption est terminée le liquide s'est séparé en deux couches; la couche inférieure est une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, la couche supérieure constitue le produit de la réaction.

On recueille cette dernière, on lave à l'eau alcaline puis à l'eau pure, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille dans le vide.

Le dérivé chlorhydrique formé passe aux environs de 155° sous une pression de 39 millimètres. Le dosage du chlore a donné les chiffres correspondant à la formule $C^{10}H^{18}Cl^2$.

I. — 0,648 de matière ont donné 0,890 de chlorure d'argent, ce qui fait 34,1 0/0; la formule $C^{10}H^{18}Cl^2$ exige 33,9.

C'est un liquide huileux, incolore, possédant une odeur analogue à celle du dichlorhydrate de dipentène, sa densité à 0° est égale à 1,0446, il est sans action sur la lumière polarisée, ses indices sont :

$$n_{645} = 1,4819,$$

$$n_{452,6} = 1,4948,$$

à la température de $15^\circ,4$.

Traité à l'ébullition par une dissolution acétique d'acétate de potassium fondu, il perd son chlore et met en liberté du dipentène $C^{10}H^{16}$ sur lequel j'ai vérifié l'absence de pouvoir rotatoire, le point d'ébullition et le point de fusion du tétrabromure.

Action du sodium. — Le sodium métallique est attaqué par le licaréol, la réaction s'effectue bien en introduisant de petits fragments de sodium dans une dissolution étherée de licaréol maintenue à une douce chaleur, il y a dégagement d'hydrogène et production d'une matière pulvérulente blanche qui constitue le dérivé sodé, car traité par les iodures alcooliques il donne les éthers oxydes correspondants. Avec l'iodure de méthyle on obtient l'éther licarylméthylique $C^{10}H^{17}OCH^3$, liquide bouillant entre 189-192°.

L'iodure d'éthyle réagissant sur ce même dérivé solé engendre l'éther licaryléthylique $C^{10}H^{17}OC^2H^5$ qui bout à 210° environ. Cet éther s'obtient difficilement pur.

Action de l'anhydride acétique. — Le licaréol se dissout aisément dans l'anhydride acétique et il ne paraît pas y avoir de réaction à froid; si l'on maintient entre 140 et 150° pendant huit heures un mélange à molécules égales des deux substances, la combinaison s'effectue. Pour isoler les produits de cette réaction, on lave le produit à l'eau alcaline et à l'eau pure, puis on sèche sur du chlorure de calcium et on fractionne dans le vide. On isole facilement :

- 1° Un carbure $C^{10}H^{16}$ bouillant à 176-178°;
- 2° Un éther acétique $C^{10}H^{17}OC^2H^5O$ bouillant à 241-243°;
- 3° Un éther oxyde ($C^{10}H^{17},^3O$) bouillant vers 320°.

Réservant pour la fin de ce mémoire l'étude du dérivé acétique, je ne m'occuperai que du carbure $C^{10}H^{16}$ auquel je donnerai le nom de *licarène*.

Le licarène est un liquide incolore, très mobile, d'odeur citronnée agréable, bouillant entre 176-178° sous la pression ordinaire, sa densité à 0° égale 0,8445, ses indices sont :

$$n_{645} = 1,4741,$$

$$n_{432,6} = 1,4922,$$

à la température de 17°.

Il dévie à droite, c'est-à-dire en sens inverse du licaréol générateur, à 20°, son pouvoir rotatoire est $\alpha_p = + 7^{\circ}51'$.

Il se combine au brome et donne un mélange de deux tétrabromures liquide et solide, le tétrabromure solide fond à 102-103°; par oxydation au moyen du mélange chromique le licarène donne de l'acide terpénylique $C^8H^{12}O^4$ et de l'acide acétique.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec transforme le licarène dissous dans l'acide acétique cristallisable en un dichlorhydrate liquide $C^{10}H^{16}Cl^2$ dont les propriétés physiques et chimiques se confondent avec celles du dichlorhydrate obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le licaréol.

Enfin le licarène, fortement refroidi, traité par l'azotite d'éthyle et l'acide chlorhydrique, donne un nitrosochlorure $C^{10}H^{16} \begin{smallmatrix} Cl \\ \text{AzO} \end{smallmatrix}$ que j'ai transformé en carvoxime fusible à 72° par chauffage avec la potasse alcoolique. Comme on le voit toutes les propriétés physiques et chimiques du carbure que j'ai appelé licarène sont celles des limonènes; il ne se distingue de ces derniers que par son dichlorhydrate qui est liquide et que je considère comme une forme stéréo-isomérique. J'ai également cherché à combiner le licaréol avec l'isocyanate de phényle dans le but d'obtenir une phényluréthane cristallisée caractéristique, mais toutes mes tentatives sont restées sans résultats. J'ai constamment obtenu de la diphenylurée et de l'oxyde de licaryle, conformément à l'équation :



L'étude qui précède apporte sur la nature chimique du licaréol des notions qu'il est utile de préciser.

1° Le licaréol engendre par oxydation une aldéhyde et un acide de condensation en carbone égale à la sienne, il donne en outre des éthers à oxacides et des éthers mixtes; cette double propriété caractérise les alcools primaires.

2° La formation d'un tétrabromure établit nettement l'existence de deux liaisons éthyléniques dans la molécule de ce corps et montre que le licaréol est un composé à chaîne ouverte, il est en effet impossible d'exprimer par une formule cyclique l'alcool primaire $C^{10}H^{18}O$ renfermant deux liaisons éthyléniques.

3° Le gaz chlorhydrique sec agissant sur le licaréol lui enlève une molécule d'eau en formant la chaîne et se fixe sur le carbure cyclique ainsi formé, de telle sorte qu'il engendre une forme stéréo-isomérique du dichlorhydrate de dipentène.

L'anhydride acétique agit à la fois comme déshydratant et comme agent d'éthérification; sous son influence, en effet, il se forme simultanément un limonène actif et un éther acétique.

Ces deux réactions mettent en évidence la curieuse propriété que présente la chaîne ouverte du licaréol de se fermer par déshy-

dratation et d'engendrer ainsi un carbure cyclique de la catégorie des terpènes tétratomiques.

A l'aide de cet ensemble de faits, la recherche de la formule de constitution du licaréol devient possible, on voit en effet que cette formule est assujettie à exprimer les conditions suivantes :

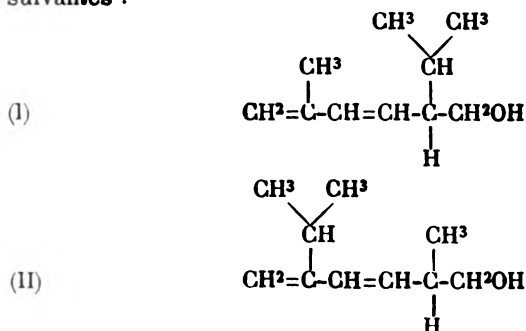
1° Contenir le groupe CH^2OH fonctionnel des alcools primaires;
2° Renfermer un atome de carbone asymétrique, le licaréol étant actif;

3° Présenter deux liaisons éthyléniques;

4° Le licaréol donne par déshydratation un limonène que j'ai transformé en carvoxime dont les relations avec le carvol et le carvacrol sont bien établies; il en résulte que la formule de constitution cherchée doit contenir d'abord le groupe $-\text{CH}=\text{CH}-$ à l'existence duquel est due la formation de la carvoxime, puis les groupes $-\text{CH}^3$ et $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ disposés de manière à se trouver vis-à-vis l'un de l'autre en position para lorsque la déshydratation viendra fermer la chaîne.

5° Enfin la formation par déshydratation d'un anneau dihydrobenzénique para disubstitué exige que l'élimination de la molécule d'eau se fasse aux dépens de l'hydroxyle du groupe CH^2OH placé à une des extrémités de la chaîne et d'un atome d'hydrogène appartenant à un résidu méthanique situé cinq rangs plus loin.

Toutes ces conditions sont exprimées par les deux formules suivantes :



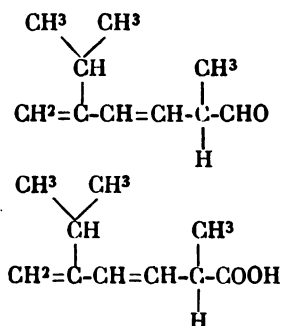
entre lesquelles il s'agit de choisir celle que l'on doit attribuer au licaréol.

Pour cela il faut tenir compte d'une sixième condition qui consiste en ce que la formule adoptée doit rendre compte des produits de dédoublement susceptibles de prendre naissance par oxydation profonde de la molécule.

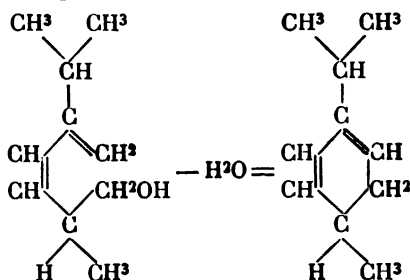
Il est facile de voir que le corps représenté par la formule I qui contient le groupement $C^3H^7CH-CH^2OH$ devrait donner de l'acide valérianique par oxydation tandis que celui que représente la formule II ne peut fournir dans les mêmes circonstances que des acides d'une condensation inférieure en carbone.

Or comme je l'ai montré plus haut, les acides volatils formés par oxydation du licaréol ne contiennent pas d'acide valérianique, il en résulte que c'est la formule II qui doit être adoptée pour représenter la constitution du licaréol.

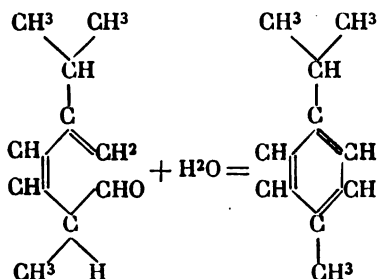
Les formules du licaréal et de l'acide licarique seront par suite :



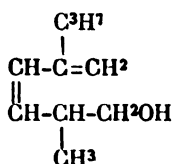
La formation du limonène par déshydratation du licaréol sera représentée par l'expression suivante :



Pour la transformation du licaréal en cymène on aura :



La formule du licaréol à laquelle j'ai été conduit par la discussion de mes expériences présente une particularité importante : en effet, si on l'écrit sous la forme



on voit de suite que le composé qu'elle représente appartient à la catégorie des dérivés disubstitués symétriques de l'éthylène répondant à la formule générale :



lesquels se présentent sous deux formes stéréo-isomériques ainsi que cela a été établi par de nombreux exemples.

D'après cela au licaréol devait correspondre un alcool isomère ayant avec lui des relations du même genre que celles qui existent entre l'acide fumarique et l'acide maléique.

L'expérience a confirmé cette prévision, apportant ainsi une nouvelle preuve en faveur des théories stéréochimiques, en même temps qu'une vérification de la formule du licaréol.

Séréoisomère du licaréol. — Pour obtenir ce stéréoisomère du licaréol, auquel je donnerai le nom de *licarhodol*, il faut partir du dérivé acétique dont j'ai indiqué plus haut le mode de préparation.

Cet éther, qui s'obtient très facilement pur à l'aide de quelques fractionnements, répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$ ainsi que le montre l'analyse ci-dessous :

Matière.....	0,4484
Acide carbonique.....	1,2040
Eau.....	0,4137

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$.
C.....	73.05	73.4
H.....	10.2	10.2

C'est un liquide incolore, doué d'une agréable odeur d'angélique,

bouillant à 135° sous une pression de 21^{mm},5; sa densité à 0° égale 0,9298. Ses indices sont :

$$n_{645} = 1,4594,$$

$$n_{452,6} = 1,4731,$$

à la température de 19°,5.

Il agit faiblement sur la lumière polarisée et donne une rotation de — 32' sous une épaisseur de deux décimètres.

La dissolution alcoolique de potasse saponifie très rapidement cet éther et met en liberté le nouvel alcool qui après purification a donné à l'analyse les chiffres correspondant à la formule C¹⁰H¹⁸O

Matière.....	0,3070
Acide carbonique.....	0,8753
Eau.....	0,3225

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁸ O.
C.....	77.7	77.9
H.....	11.7	11.7

Le licarhodol est légèrement huileux et répand une agréable odeur de roses. Il bout à 126° sous une pression de 17 millimètres, sa densité à 0° est égale à 0,8956. Ses indices sont :

$$n_{645} = 1,4740,$$

$$n_{452,6} = 1,4850,$$

à la température de 15°,3. Il est faiblement dextrogyre.

Le licarhodol se comporte comme le licaréol vis-à-vis des divers réactifs, c'est ainsi qu'il donne une aldéhyde C¹⁰H¹⁶O, un acide C¹⁰H¹⁶O², un tétrabromure C¹⁰H¹⁶Br⁴O et un dichlorhydrate C¹⁰H¹⁵Cl² dont les propriétés chimiques se confondent avec celles des dérivés correspondants du licaréol; de plus, les acides résultant d'une oxydation profonde de la molécule du licarhodol sont identiques à ceux que fournit le licaréol dans les mêmes circonstances.

En résumé, le licarhodol très différent du licaréol au point de vue physique, ne s'en distingue au point de vue chimique que par sa stabilité; il doit donc être envisagé comme la modification stéréo-isomérique stable de ce dernier

Dans un prochain mémoire je ferai connaître un isomère optique du licaréol et je montrerai qu'il existe des alcools possédant la constitution exprimée par la formule I, donnée plus haut, dont les propriétés sont analogues à celles du licaréol et de son stéréo-isomère le licarhodol.

N° 158. — Sur la séparation et le dosage volumétrique du plomb;
par M. LINDEMANN et MOTTEU.

On a donné de nombreux procédés de dosage volumétrique du plomb. Nous rappellerons les méthodes de Hempel (1), H. Schwartz, A.-E. Haswel, Streng, W. Diehl et Mohr.

Cependant, « bien qu'on ne manque pas de principes sur lesquels on puisse baser un procédé de dosage volumétrique du plomb, il n'y a pas de bonne méthode pratique, c'est-à-dire de méthode simple et exacte, applicable en général ou au moins à la plupart des cas » (2).

Nous avons montré, dans une note précédente (3), que la solution de chlorure de chaux réagit à froid avec les sulfures naturels (blende, galène, pyrite, etc.) pour transformer les métaux en oxydes ou en peroxydes, suivant la nature du métal, et le soufre en acide sulfurique. L'oxydation est totale, au point que le dosage du soufre et des métaux est rendu possible. C'est ce qui résulte des chiffres que nous avons publiés et que nous reproduisons en partie en donnant les résultats du dosage du soufre dans une galène par la solution de chlorure de chaux.

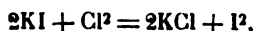
Galène de Bleyberg.					
NUMÉROS.	MATIÈRE employée.	SULFATE DE BARYUM		SOUFRE POUR 100.	
		Traitement par le chlorure de chaux.	Traitement par désagrégation.	Traitement par le chlorure de chaux.	Traitement par désagrégation.
1	307	402,6	»	18.01	»
2	314	408	»	17.85	»
3	309,5	406,5	»	18.04	»
4	311,5	405,7	»	17.89	»
5	307	403	»	18.03	»
6	304	400,9	»	18.11	»
7	309	414	»	18.40	»
8	308	405,4	»	18.08	»
9	516,5	»	681,5	»	18.12

(1) MOHR, *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées*, 3^e édit. française. 1834. — SUTTON, *Analyse volumétrique*. — BALLING, *Manuel pratique de l'art de l'essayeur*. — POST, *Traité d'analyse chimique appliquée aux usages industriels*. — FRÉSENUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6^e édit. française, 1891.

(2) FRÉSENUS, *Ibid.*

(3) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. 73, n° 6, p. 827-836; 1892.

La transformation si facile du plomb en bioxyde, quelle que soit la combinaison dans laquelle ce métal se trouve engagé, nous a amenés à utiliser la réaction bien connue des peroxydes sur l'iode de potassium en présence d'acide chlorhydrique, pour doser volumétriquement le plomb, en déterminant, à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium, la quantité d'iode mise en liberté. On a en effet :



Dosage du plomb dans la galène.

La désagrégation du minerai se fait d'après le mode opératoire que nous avons donné dans la note rappelée plus haut : 500 milligrammes à 1 gramme de minerai pulvérisé sont placés dans un mortier en agate. On ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de chaux, et on continue la pulvérisation jusqu'à ce qu'on obtienne une sorte de boue.

Grâce à ces quelques gouttes de liquide, le minerai est amené à un degré de ténuité qu'il est difficile d'atteindre par la pulvérisation à sec. On ajoute de nouveau quelques gouttes de la solution en continuant la trituration, et on poursuit ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé quelques centimètres cubes de liquide. On verse enfin par petites quantités à la fois, sans cesser de triturer, 30 à 40 centimètres cubes de la solution de chlorure de chaux. On ajoute maintenant peu à peu de l'acide chlorhydrique dilué à 5 0/0, tout en agitant jusqu'à dissolution des oxydes formés. L'addition d'acide très étendu est avantageuse. Le dégagement lent de chlore qui en résulte favorise l'oxydation des dernières parcelles de sulfure. Le liquide obtenu est introduit dans un vase de Bohême, on y réunit les eaux de lavage et on chauffe à une douce chaleur.

Si l'opération a été bien conduite, l'oxydation du minerai est complète. Les traces de sulfure qui auraient échappé à l'action du chlorure de chaux sont oxydées par l'action du chlore et de la chaleur. Si cependant du sulfure restait encore non attaqué, il suffirait d'ajouter un peu de chlorure de chaux et de laisser l'action se poursuivre à une température modérée.

Dans le cas d'une galène exempte d'autres métaux lourds, on ajoute à la solution obtenue, renfermant la gangue, une quantité

suffisante de chlorure de chaux pour précipiter tout le plomb à l'état de peroxyde. Cette précipitation se fait à une température de 60 à 70°. On laisse déposer, et quand le liquide est refroidi, on lave le précipité par décantation, en évitant autant que possible de l'amener sur le filtre. La nature du précipité se prête facilement à un lavage par décantation. On lave jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus la réaction du chlore.

On verse dans le vase où se trouve le précipité un excès d'iodure de potassium (25^{cc} d'une solution à 5 0/0 suffisent généralement). On crève le filtre et, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber du filtre la petite quantité de bioxyde qui y a été entraînée. L'acide chlorhydrique nécessaire à la réaction (30^{cc} environ d'HCl à 20 0/0) est versé sur le filtre afin de dissoudre les dernières parcelles de peroxyde qui y adhèrent encore, et le liquide est reçu dans le vase de Bohème. Comme il ne reste sur le filtre que des traces de précipité, il n'y a pas à craindre, avec un acide de cette concentration, des pertes de chlore. On lave le filtre et les parois du vase, de manière à faire un volume de 150 à 200 centimètres cubes, et, après quelques instants d'agitation, la réaction étant achevée, on procède au titrage de l'iode mis en liberté. A mesure que l'hyposulfite est versé, on voit la couleur brune de la solution d'iode dans l'iodure de potassium disparaître peu à peu pour faire place à la couleur jaune de l'iodure de plomb. La fin de l'opération est indiquée quand une goutte déposée sur une feuille de papier blanc ordinaire à écrire ne donne plus de coloration bleue. La présence d'iodure de plomb n'apporte aucune gêne à la réaction finale.

Séparations. — Lorsque la galène renferme des métaux étrangers, fer, cuivre, il est indispensable d'éliminer ces métaux, dont les chlorures mettraient de l'iode en liberté. Après différents essais, nous nous sommes arrêtés à l'emploi de l'hydrogène sulfuré comme le moyen le plus exact et le plus rapide. L'emploi de l'H²S permet, en outre, d'éliminer tous les métaux du groupe du fer qui pourraient accompagner le minerai.

I. *Galène exempte de cuivre.* — Si le minerai est exempt de cuivre, ce qui est le cas le plus général, on chauffe le liquide provenant de l'attaque de la galène par la solution de chlorure de chaux jusqu'à expulsion du chlore, on étend d'eau et on fait passer un courant d'H²S. Le sulfure de plomb est lavé par décantation avec les mêmes précautions que nous avons indiquées pour le lavage du bioxyde. Le sulfure de plomb qui a été entraîné sur le filtre est traité sur le filtre même, après l'avoir troué, par du chlo-

rure de chaux rendu fortement acide, et le liquide recueilli dans le vase renfermant le précipité. On dissout l'oxyde de plomb formé sur le filtre par de l'HCl à 20 0/0, et on lave avec de l'eau chaude. On verse dans le vase une quantité suffisante de chlorure de chaux, on chauffe légèrement, et la transformation du chlorure et du sulfure de plomb en bioxyde se fait immédiatement.

II. *Galène renfermant du cuivre.* — Si le minerai renferme du cuivre, le sulfure de plomb obtenu par l'action de H_2S est lavé par décantation comme plus haut, puis traité par un peu de cyanure de potassium pour dissoudre le sulfure de cuivre. On laisse en contact pendant quelques instants, on verse le liquide sur le filtre, afin de soumettre le sulfure de plomb qui y a été entraîné à l'action du cyanure de potassium ; on lave et on continue l'analyse comme plus haut.

Fixation du titre de l'hyposulfite. — On a dissout dans 1000 centimètres cubes d'eau 6^{sr},401 d'iode avec de l'iodure de potassium et 24 grammes environ d'hyposulfite de sodium dans un autre litre d'eau.

20^{cc} de solution d'iode = 10^{cc},4 de solution d'hyposulfite.

$$\text{Donc : } \frac{I_2}{253,08} : \frac{Pb}{206,40} = \frac{20^{cc} \text{ d'iode}}{0^{sr},12802} : x,$$

$$x = 104^{mm},41 \text{ Pb},$$

$$\text{d'où } 1^{cc} \text{ de solution d'hyposulfite} = \frac{104,41}{10,4} = 10^{mm},04 \text{ Pb}.$$

Le titre de la solution d'hyposulfite ayant été fixé par l'iode, nous l'avons déterminé en substituant à l'iode un sel de plomb, afin de nous placer pour fixer le titre dans les mêmes conditions d'expérience que lors du dosage. Nous avons choisi le sulfate de plomb, facile à obtenir pur.

1^{re} expérience. — 0^{sr},493 $PbSO_4$ correspondant à 0^{sr},33668 Pb, ont été transformés en PbO_2 par la solution de chlorure de chaux. Le PbO_2 obtenu a exigé 33^{cc},7 d'hyposulfite d'où 1^{cc} d'hyposulfite = 9^{mm},991 Pb.

2^e expérience. — 0^{sr},504 $PbSO_4$ correspondant à 344^{mm},197 Pb, ont exigé après transformation en PbO_2 34^{cc},3 de solution d'hyposulfite d'où 1^{cc} d'hyposulfite = 10^{mm},035 Pb.

Moyenne : 1^{cc} d'hyposulfite = 10^{mm},012 Pb.

Les résultats concordent suffisamment avec le titre fixé par l'iode pour qu'on puisse, dans la pratique, substituer le $PbSO_4$

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

la détermination du titre de l'hyposulfite. On aurait ainsi
 tamment sous la main un réactif facile à obtenir pur et n'of-
 t pas dans sa conservation les inconvénients de l'iode.

ous donnons dans les tableaux suivants les résultats du do-
 volumétrique du Pb, appliqué à l'analyse de différents com-
 bs :

I. — GALÈNES.

Galène exempte de Fe et Cu (échantillon de collection).

NOS.	MATIERE employée en milligrammes.	HYPOSULFITE versé.	Pb 0/0.	DOSAGE à l'état de PbSO ⁴ .	Pb 0/0.
1	500	42.1	84.54	»	»
2	»	42.1	84.51	»	»
3	»	41.8	83.93	»	»
4	»	42.1	84.54	»	»
5	»	42.1	84.54	»	»
6	»	»	»	623	85.09
7	»	»	»	623	85.09

Galène de Bleyberg (renfermant du fer).

1	400	21.3	53.21 ?	»	»
2	»	21.8	54.71	»	»
3	»	21.8	54.71	»	»
4	»	22	53.22	»	»
5	»	21.7	51.47	»	»
6	»	21.83	54.84	»	»
7	»	21.83	54.84	»	»
8	»	»	»	316,5	54.03
9	»	»	»	318,5	54.33

Galène d'Engis (renfermant du fer).

N. B. — N'ayant pas eu sous la main d'échantillon renfermant du cuivre, on a intro-
 duit dans chaque prise d'essai, environ 100^{mg} de chalcoppyrite.

1	1,000	31.5	34.64	»	»
2	»	31.2	34.31	»	»
3	»	31.5	34.61	»	»
4	»	31.2	34.34	»	»
5	»	34.4	34.54	»	»
6	»	34.5	34.64	»	»
7	»	31.5	34.64	»	»
8	»	»	»	495,8	33.86
9	»	»	»	502,5	34.32

II. — CÉRUSES.

On traite la céruse par l' HAzO_3 étendu, et la solution obtenue est soumise à l'action du chlorure de chaux.

Céruse n° 1.					
NUMÉROS.	MATIERE employée en milligrammes.	HYPOSULFITE versé.	Pb 0/0.	DOSAGE à l'état de PbSO_4 .	Pb 0/0.
1	500	35.7	71.68	»	»
2	500	33.8	71.88	»	»
3	400	28.7	72.04	»	»
4	400	28.6	71.78	»	»
5	200	14.3	71.78	»	»
6	200	14.3	71.78	»	»
7	500	»	»	0,5215	71.23
Céruse n° 2.					
1	500	30.3	60.84	»	»
2	500	30.25	60.74	»	»
3	400	24.1	60.49	»	»
4	400	24.1	60.49	»	»
5	200	12.1	60.67	»	»
6	200	12.15	60.90	»	»
7	»	»	»	437,5	59.76

III. — NITRATE DE PLOMB.

La solution du sel est traité par le chlorure de chaux.

NUMÉROS.	MATIERE employée en milligrammes.	HYPOSULFITE versé.	Pb 0/0.	DOSAGE à l'état de PbSO_4 .	Pb 0/0.
1	500	31	62.05	»	»
2	»	31	62.05	»	»
3	»	31	62.05	»	»
4	»	»	»	452,5	61.81

IV. — MINIMUMS.

Pour le dosage du plomb total, le minium est traité par de
SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. IX, 1893. — Mémoires.

l' HAzO^3 , densité 1,20, additionné d'un peu d'alcool. La solution est chauffée pour chasser l'alcool, puis soumise à l'action du chlorure de chaux.

<i>Minium n° 1 (pour cristallerie).</i>					
NUMÉROS.	MATIERE employée en milligrammes.	HYPOSULFITE versé.	Pb 0/0.	DOSAGE à l'état de PbSO^4 .	Pb 0/0.
1	500	45	90.38	»	»
2	500	45.1	90.56	»	»
3	400	35.9	90.11	»	»
4	400	35.9	90.11	»	»
5	300	18	90.38	»	»
6	300	18	90.36	»	»
7	500	»	»	0.606	90.96
<i>Minium n° 2.</i>					
1	500	34.7	69.68	»	»
2	500	34.7	69.68	»	»
3	400	27.8	69.78	»	»
4	300	14	70.28	»	»
5	300	13.9	69.78	»	»
6	300	13.9	69.78	»	»
7	500	»	»	0.5085	69.45

Généralement l'analyse d'un minium comprend la détermination de la teneur en peroxyde et en oxyde basique.

F. Lux (1) a basé une méthode de détermination de la valeur d'un minium, sur le dosage de la teneur en peroxyde, à l'aide de l'acide oxalique normal, et de la teneur en plomb total au moyen du bichromate de potassium.

Le procédé que nous proposons permet d'arriver au même but et de contrôler les résultats obtenus par le dosage du plomb total : 500 milligrammes à 1 gramme de minium sont traités par HAzO^3 , densité 1,20. Le peroxyde formé est titré par la solution d'hypo-sulfite. La solution de nitrate de plomb est transformée par le chlorure de chaux en bioxyde et celui-ci titré à son tour.

Sur une nouvelle prise d'essai, on dose le plomb total.

(1) MOHR, *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées.*

*Dosage de la teneur d'un minium en oxyde basique,
peroxyde et plomb total*

PbO.				PbO ^a .				Pb TOTAL.	
Matière employée en milligrammes	Hyposulfite versé.	Pb 0/0 (1).	PbO 0/0.	Hyposulfite versé.	Pb 0/0 (2).	PbO ^a 0/0	Somme de Pb 0/0 (1) et (2).	Hyposulfite versé.	Pb 0/0 total.
1,000	64.8	65.06	70.00	24.2	24.30	28.06	89.36	»	»
1,000	65.2	65.46	70.52	24.1	24.20	27.93	89.66	»	»
1,000	65	65.26	70.30	24.2	24.30	28.06	89.56	»	»
1,000	»	»	»	»	»	»	»	89.5	89.85

(Laboratoire de chimie de l'École militaire de Belgique, à Bruxelles.)

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 159. — Enlevage rouge bon teint sur bleu cuvé; par M. PRUD'HOMME.

Les procédés d'enlevage rouge bon teint sur bleu cuvé reposent sur l'emploi d'une couleur susceptible de détruire l'indigotine et de fixer en même temps sur la fibre de l'alumine, qui servira de mordant rouge à la garance ou à l'alzarine artificielle. Ce but était atteint autrefois soit en plaquant les pièces en bichromate de potasse et en imprimant, après séchage, de l'oxalate d'alumine épaissi, soit en imprimant une couleur à l'aluminate de soude fortement alcalin sur le tissu préparé en prussiate rouge. Mais l'alumine fixée dans ces conditions retient toujours de l'oxyde de chrome ou de l'oxyde de fer, qui ternissent la nuance du rouge.

Le procédé de MM. Schlieper et Baum, publié en 1883 (*Bull.*, 1884, t. 41, p. 94) permet de faire des enlevages bleu indigo foncé sur rouge turc, et même finalement par une marche inverse au même résultat. Mais sa mise en œuvre nécessite certains tours de main qui en rendent l'application industrielle assez délicate.

Une nouvelle méthode très élégante, due à M. C.-F. Brandt, a résolu d'une manière directe le problème de l'enlevage rouge sur bleu cuvé foncé (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1892, p. 201). Elle

s'inspire de différentes observations que nous rappellerons brièvement. Persoz indique dans son *Traité de l'Impression* (t. 2, p. 53 ; 1846) que le chlore gazeux à l'état sec attaque peu l'indigo, mais qu'en présence d'humidité cette matière colorante est détruite *instantanément*. M. Alb. Scheurer a établi, en 1884, qu'en réalité la réaction n'est pas instantanée, mais que le séjour en chlore du tissu mouillé exige une durée d'au moins deux minutes, qui éprouve du reste assez sensiblement le bleu sec. Par contre, un tissu teint en bleu cuvé, imprégné de soude caustique à 16° B., est décoloré complètement en dix secondes dans une atmosphère de chlore. Les vapeurs de brome produisent l'enlèvement aussi bien que le chlore gazeux. Les hypochlorites alcalins, même à l'état concentré, ne produisent pas sur le bleu d'indigo un enlèvement rapide : les hypobromites, au contraire, possèdent cette propriété à un degré infiniment supérieur. En partant de ces données, M. Brandt chercha à associer à un sel d'alumine les agents nécessaires pour produire sur le tissu un dégagement de brome ou d'acide hypobromeux. Si l'on mélange des solutions de chlorate d'alumine et de bromure de sodium ou d'ammonium, il ne se produit aucune réaction ; mais vient-on à ajouter du bisulfite de soude au mélange, au bout de quelque temps il se produit à froid un dégagement de brome. Le bisulfite de soude, comme je l'ai montré (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1884, p. 436), décompose à froid les chlorates solubles, avec production des acides oxygénés inférieurs du chlore : ce sont eux qui, réagissant sur le bromure alcalin, donnent naissance au brome ou à l'acide hypobromeux.

La couleur d'impression, dans ces conditions, se conserve mal : en quelques heures, il se produit un dégagement de brome, ce qui la met hors de service.

Pour opérer la décomposition du chlorate d'alumine, M. Brandt eut alors recours au sulfure de cuivre qui, indiqué en 1864 par M. C. Lauth, s'emploie d'une manière courante et normale dans les noirs d'aniline, dans le but spécial de former du chlorate de cuivre peu stable. Le sulfure de cuivre, qui ne devrait s'oxyder et passer à l'état de sulfate de cuivre que sur le tissu, se convertit partiellement dans la couleur même, qui tend donc à se décomposer. L'addition d'une certaine quantité d'iodure de potassium, destiné à précipiter le sel de cuivre à mesure qu'il se forme, vint heureusement compléter la constitution de la couleur. Celle-ci renferme du chlorate d'alumine à 15° B., épaissi à l'amidon grillé, au bain-marie. Par litre, on y ajoute 200 grammes de bromure de sodium, 25 grammes d'iodure de potassium et 25 grammes de sul-

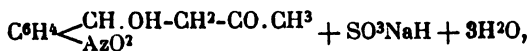
fure de cuivre en pâte. Après impression et séchage de la couleur, les pièces passent au large dans un petit appareil à vaporiser continu, où elles séjournent une minute et demie. La vapeur d'eau détermine la décomposition du chlorate de cuivre formé, la production de brome ou d'acide hypobromeux qui décolorent le bleu, et enfin la précipitation d'alumine dans la fibre. Les pièces sont dégommées, puis subissent tous les traitements que comporte la teinture en alizarine.

La couleur pour enlavage rouge, additionnée d'acide citrique qui empêche la fixation de l'alumine, se transforme en enlavage blanc. Dans ce cas, il y a avantage à remplacer le bromure de sodium par du bromhydrate d'ammoniaque.

N° 160. — Production directe d'indigo artificiel sur la fibre;
par M. PRUD'HOMME.

La première application de l'indigo artificiel sur tissu remonte à l'année 1881 et est basée sur la transformation de l'acide ortho-nitrophénylpropionique soumis à l'action simultanée d'un réducteur et d'un corps alcalin (*Bull.*, t. 36, p. 61). Ce procédé, employé par quelques fabriques d'impression, n'est pas devenu d'un usage général.

Un nouveau corps vient de paraître sous le nom de *sel d'indigo*, qui lui aussi permet de produire l'indigo directement sur la fibre (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1893, p. 279). C'est une combinaison de l'orthonitrophényllactocétone avec le bisulfite de soude



qui, sous l'action des alcalis caustiques, se transforme en indigo, comme la lactocétone elle-même. Cette belle synthèse de l'indigo a été décrite en 1882 par MM. Bæyer et Drewsen. En présence d'un alcali étendu, un mélange d'orthonitrobenzaldéhyde et d'acétone donne naissance à l'orthonitrophényllactocétone, produit de condensation, sans élimination d'eau, qu'une action plus profonde de l'alcali scinde en indigo, acétate et eau. Malheureusement ce corps était trop peu soluble dans l'eau pour pouvoir être appliqué en impression et en teinture. De plus, la fabrication de l'orthonitrobenzaldéhyde, en partant de l'acide orthonitrocinnamique, n'est rien moins qu'industrielle. La maison Kalle et C^{ie}, de Biebrich, est arrivée à surmonter ces deux obstacles. En partant du chlorure de

benzyle orthonitré, elle a réussi à fabriquer l'orthonitrobenzal-déhyde : c'est une application du procédé indiqué par MM. Grimaux et C. Lauth pour la préparation de l'aldéhyde benzoïque. D'autre part, l'emploi du bisulfite de soude a permis de rendre soluble la lactocétone.

Il y a quelques quinze ans, M. H. Kœchlin montrait que la céruléine se dissout dans le bisulfite de soude et rendait ainsi possible l'emploi de cette matière colorante. J'ai établi qu'il se forme dans ce cas une combinaison renfermant deux molécules de bisulfite de soude pour une molécule de céruléine (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1879, p. 867). Peu après, je suis arrivé, au moyen du même agent, à rendre solubles les colorants azoïques insolubles. Enfin le bisulfite de soude a été appliqué depuis, avec succès, à solubiliser le bleu d'alizarine et la naphthazarine. Ces exemples suffisent à montrer tout le parti qu'on peut tirer de ce corps.

Propriétés du sel d'indigo. — Le sel d'indigo se transforme en indigotine en présence des alcalis caustiques : de là deux manières de l'appliquer. On peut foularder le tissu dans une solution aqueuse du produit et sécher, puis imprimer une couleur à la soude caustique renfermant 16 0/0 de NaHO. Après l'impression et le séchage de cette couleur, les pièces sont lavées, puis passées en acide sulfurique faible. L'autre méthode consiste à imprimer le sel d'indigo épaissi, et, après séchage, à passer l'étoffe dans une solution de soude caustique à 20-23° B.

Le sel d'indigo est livré au commerce sous forme d'une pâte composée d'un amas de cristaux. Légèrement chauffée, elle fond : vers 52° la solution claire se trouble et laisse déposer la lactocétone libre. Celle-ci se redissout à la température ordinaire, et la masse reprend son aspect primitif. Les solutions aqueuses étendues de sel d'indigo laissent déposer la lactocétone déjà à 40° : pour la redissoudre, il faut ajouter du bisulfite de soude ; celui-ci ne doit pas renfermer d'acide sulfureux libre, qui précipiterait la lactocétone.

J'ai constaté que l'addition de soude à la solution du sel d'indigo développe l'odeur caractéristique de la quinoléine. Le produit doit renfermer de la quinaldine, provenant d'une réduction partielle de l'orthonitrophényllactocétone par le bisulfite de soude. Ce phénomène s'explique aisément, car on sait que, sous l'action des réducteurs, l'orthonitrobenzylacétone se transforme en dihydrométhylquinoléine, et l'orthonitrobenzylidénacétone en méthylquinoléine.

**N° 161. — Emploi des quinone-oximes en couleurs vapeur ;
par M. PRUD'HOMME.**

La dinitrosorésorcine et, en général, les quinone-oximes se fixent bien par voie de teinture sur les mordants de fer, de cuivre, de nickel, de cobalt, etc., c'est-à-dire sur les oxydes des métaux qui peuvent présenter différents degrés d'oxydation ; par contre, ces colorants ne forment pas de laque avec l'alumine.

Les quinone-oximes réagissent directement sur les sels des métaux que nous venons d'énumérer pour donner des laques colorées insolubles ; cette propriété s'oppose à leur emploi en *couleurs vapeur*, c'est-à-dire en couleurs qui, renfermant tous les éléments (colorant et mordant) nécessaires à la formation de la laque, n'ont qu'à subir l'opération du vaporisage.

J'ai observé que les solutions de ferro- et ferricyanure de potassium, chauffées à l'ébullition avec de la dinitrosorésorcine, dégagent de l'acide cyanhydrique et laissent déposer un précipité vert dans lequel les réactifs ordinaires du fer sont impuissants à déceler ce métal. Cette migration du fer, d'un composé où ses propriétés se trouvent masquées dans un autre corps où elles le sont également, est un phénomène assez curieux. Pratiquement, il permet l'emploi des quinone-oximes en couleurs vapeur. Une couleur à la dinitrosorésorcine et au prussiate rouge, faite à froid, donne au vaporisage une nuance verte très foncée, analogue à celle de la céruléine, et résistant bien au savon et à la lumière. Le prussiate rouge, plus avantageux que le prussiate jaune, s'emploie à poids égal avec la dinitrosorésorcine à 50 0/0. L'addition d'une petite quantité d'acétate de chrome, provoquant probablement la formation de vert Havraneck, augmente l'intensité de la nuance : il en est de même de l'impression sur tissu préparé en huile pour rouge turc (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1893, p. 230).

**N° 162. — Nouveaux procédés d'épilage des peaux ;
par M. A.-M. VILLON.**

Ebourrage des cuirs forts. — L'ébourrage des cuirs forts se fait par l'échauffe naturelle, l'échauffe à l'étuve, l'échauffe à la vapeur, l'échauffe à l'eau chaude, l'échauffe froide, par le procédé américain et au moyen de la chaux seule ou additionnée de soude. Toutes les échauffes altèrent le tissu de la peau : l'échauffe à la vapeur, *bien conduite*, fait exception, mais il faut avoir soin de mettre ensemble les cuirs de même origine et de même force ; car, sans cette précaution, les cuirs faibles seraient plus vite *mûrs* que

les autres et s'altéreraient pendant le surcroît de temps nécessaire pour *faire* les plus gros. Cet inconvénient grave, nous l'avons souvent éprouvé, c'est pourquoi nous avons cherché un procédé pouvant amener une certaine latitude dans le temps nécessaire, à une bonne préparation de l'ébourrage.

Voici le procédé que nous recommandons et auquel nous avons donné le nom d'*échauffe chimique* pour le distinguer des autres.

Les peaux sont suspendues dans une chambre appelée *échauffe* et disposée comme celle employée dans l'échauffe à la vapeur. Elle est en maçonnerie, mesure 3 mètres de hauteur, 3 mètres de largeur et 3^m,50 de longueur. Elle est pourvue de deux planchers, un intérieur en maçonnerie faisant corps avec les parois de la chambre, établi en pente, et portant une rigole pour l'écoulement des liquides; le second, en bois, à 20 centimètres du premier, porte un nombre considérable d'ouvertures circulaires. Les peaux sont mises à cheval sur des perches placées horizontalement dans l'échauffe à une assez grande hauteur pour qu'aucune des extrémités ne touche le plafond. On laisse un certain intervalle entre chaque cuir pour que toutes leurs parties soient bien exposées à l'air ambiant.

L'intérieur de cette chambre doit être cimenté, puis fluaté, de manière à le tenir dans un grand état de propreté. Enfin, une porte pouvant se fermer hermétiquement, au moyen de bourrelets en caoutchouc et d'écrous à contre-poids, permet l'accès à l'intérieur.

Les peaux étant disposées à l'intérieur et la porte étant fermée, on envoie de la vapeur sous faible pression par un tuyau qui débouche dans l'intervalle qui sépare les deux planchers; elle pénètre dans la chambre par les orifices du faux plancher; l'eau condensée tombe par les mêmes orifices.

La vapeur est envoyée, pendant un quart d'heure, puis on laisse, en cet état, un quart d'heure. On envoie dans la chambre, par le même tuyau, un courant de gaz ammoniac, mélangé de vapeurs d'eau. On l'obtient, en faisant bouillir, dans une chaudière, de l'eau, de la chaux et du sulfate d'ammoniaque. Comme l'ammoniaque ne doit se dégager qu'au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau, ce dernier corps ne s'ajoute pas d'un seul coup, mais peu à peu. On le fait dissoudre dans l'eau, et on le conduit au moyen d'un tuyau, muni d'un robinet, à la chaudière; en réglant l'écoulement du tuyau, on rend l'introduction continue, on en modifie, à son gré, le dégagement de l'ammoniaque dans la chambre.

Pour 2000 kilogrammes de cuirs — ce que peut contenir la chambre — on met dans la chaudière :

Eau.....	200 litres.
Chaux.....	12 kilogr.
Sulfate d'ammoniaque.....	25 --

Dans ce mélange, barbotte la vapeur venant de la chaudière de l'une; elle entraîne l'ammoniaque et se rend dans la chambre. La température de cette dernière doit être maintenue entre 20 et 25°. Comme on le voit, l'échauffe chimique, n'est autre que l'échauffe à la vapeur; mais, cette dernière, avant de pénétrer dans le local où sont suspendues les peaux, se charge d'ammoniaque, en barbotant dans un récipient contenant les matières capables de produire ce corps.

En douze ou quinze jours, les cuirs sont prêts à ébourer. *Ils ne sont jamais piqués.* L'ammoniaque détruisant les ferments et microbes qui déterminent les piqûres. De plus, toutes les peaux d'une même opération, sont également mûres, c'est-à-dire que les poils se détachent aisément de toute leur surface. Ceci ne s'obtient que rarement avec l'échauffe ordinaire où à la vapeur.

Ebourrage des cuirs mous. — L'épilage sulfhydrique se pratique de la manière suivante : Les peaux sont placées dans des cuves en bois pouvant être fermées hermétiquement par un couvercle. Elles sont immergées dans une solution de sulfure de sodium à 2 0/0, dans laquelle on fait arriver un courant lent d'acide carbonique. Après un jour, ce liquide est changé et envoyé sur des peaux neuves, placées dans une autre cuve à côté. Il est remplacé par une dissolution à 3 0/0 de sulfure de sodium, dans laquelle on envoie de l'acide carbonique sous pression de 2 atmosphères. Le liquide de la cuve n° 2 est envoyé dans la cuve n° 3 et celui de la cuve n° 1 dans la cuve n° 2. Dans la première on met une dissolution de sulfure de sodium, à 4 0/0, et on y comprime de l'acide carbonique à 3 atmosphères pendant un jour. Au bout de ce temps, les peaux de la cuve n° 1 sont épilées, on les sort et on les lave dans de l'eau à la température de 25°.

La cuve n° 1 devient la dernière et la cuve n° 2 la première. On y met le sulfure à 4 0/0 et l'acide carbonique à 3 atmosphères, tandis que la cuve n° 3, devenue n° 2, contient du sulfure à 3 0/0 et l'acide carbonique à 2 atmosphères, et la cuve n° 1, devenue n° 3, renferme du sulfure à 2 0/0 et de l'acide carbonique à une atmosphère.

On continue ainsi méthodiquement, et chaque cuve devient à son

tour première, deuxième et troisième. Le schéma suivant fait comprendre la succession.

I.	II.	III.
(1) première	deuxième	troisième
sulfure à 4 0/0	sulfure à 3 0/0	sulfure à 2 0/0
acide carbon. 1 atm.	acide carbon. 2 atm.	acide carbon. 1 atm.
I.	II.	III.
(2) troisième	première	deuxième
sulfure à 2 0/0	sulfure à 4 0/0	sulfure à 3 0/0
acide carbon. 1 atm.	acide carbon. 3 atm.	acide carbon. 2 atm.
I.	II.	III.
(3) deuxième	troisième	première
sulfure à 3 0/0	sulfure à 2 0/0	sulfure à 4 0/0
acide carbon. 2 atm.	acide carbon. 1 atm.	acide carbon. 3 atm.

Il suffit de mettre du liquide à 4 0/0 de sulfure dans la première cuve; lorsqu'il passe dans la seconde il n'en renferme plus que 3 0/0; et dans la troisième plus que 2 0/0. Arrivé à la dernière le liquide ne renferme presque plus que du carbonate de soude; on l'écoule à la rivière ou bien on l'évapore pour recueillir ce corps. Le gaz, au fur et à mesure qu'il arrive à la dernière cuve, se charge de plus en plus d'acide sulfhydrique, qu'on fait évacuer par la cheminée.

On peut aussi opérer de la manière suivante : les peaux imprégnées d'une dissolution de sulfure de sodium à 5 0/0 sont suspendues dans une chambre disposée comme celle de l'échauffe chimique, et on y comprime progressivement de l'acide carbonique. Le résultat est le même; cependant il vaut mieux opérer par la méthode des cuves méthodiques.

L'épilage à l'ammoniaque se fait de deux manières différentes : dans une seule cuve, ou méthodiquement.

La première, consiste à placer les peaux dans une cuve ronde en bois, de 1^m, 50 de diamètre et 2 mètres de hauteur, munie d'un couvercle en fonte de 5 centimètres d'épaisseur, se manœuvrant avec une charnière et un contre-poids. Dans l'intérieur de cette cuve, se trouvent trois tasseaux en fer de 20 centimètres de hauteur, destinés à supporter un fort cadre en fer galvanisé, muni de chaînes se terminant à un seul anneau, comme les plateaux d'une balance. Sur ce cadre, se placent les peaux à ébourrer, on les sépare avec des barres de bois de 5 centimètres d'épaisseur et de 10 centimètres de largeur, que l'on met simplement sur les peaux, de manière à laisser un intervalle entre elles. On dispose

ainsi une pile de 100 peaux; au moyen d'une poulie, on soulève le cadre par les chaines et on le place à l'intérieur de la cuve, sur les tasseaux. On fait arriver de l'eau jusqu'à 20 centimètres au-dessus des peaux, on renferme le couvercle de fonte qui s'appuie sur des bandes de caoutchouc et on le fixe par un verrou à vis.

La partie supérieure de la cuve communique avec une chaudière à dôme, en fonte, de la contenance de 100 litres, chauffée par un serpentín de vapeur ou un double fond. Dans cette chaudière se prépare l'ammoniaque. Pour 750 kilogrammes de cuir à épiler, on charge la chaudière avec 25 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque du commerce, 100 litres d'eau et 10 kilogrammes de chaux éteinte. On chauffe avec précaution et très lentement la chaudière; l'ammoniaque se dégage et est absorbée par l'eau de la cuve. Comme la solution d'ammoniaque dans l'eau est plus légère que cette dernière, elle reste à la partie supérieure; nous avons mis, au-dessous des tasseaux, un agitateur mécanique à hélices qu'un ouvrier tourne au dehors, au moyen d'une manivelle ou qui est commandé par une transmission. L'agitation doit s'effectuer, dans les premiers moments de l'absorption, pour bien régulariser la dissolution. Il se dégage ainsi 5 kilogrammes d'ammoniaque, soit 675 grammes par 100 kilogrammes de peaux. L'opération dure une heure. On ferme la communication avec la chaudière, on agite le liquide, matin et soir, et, au bout de deux jours l'épilage est terminé. On fait écouler le liquide dans une cuve en bois placée en contre bas; après un égouttage d'une heure, on les aère au moyen d'une pompe à air, qui aspire les gaz de la cuve et les refoule dans l'eau.

On recommence une opération, en remplaçant les peaux traitées par des peaux brutes; on remonte le liquide ammoniacal dans la cuve, on le renforce d'ammoniaque en y faisant dégager un kilogramme d'ammoniaque provenant de 5 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque dont on charge la chaudière. Comme on le voit, lorsque l'opération est en train, on ne dépense qu'un kilogramme d'ammoniaque par 750 kilogrammes de peau, soit 5 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque à 30 francs les 100 kilogrammes soit 1 fr. 50, soit enfin 0 fr. 20 par 100 kilogrammes de peau. La dépense n'est donc pas énorme. En comptant les dépenses de vapeur, de chaux, de manipulations, et les déperditions diverses, nous arrivons au chiffre de 25 à 30 centimes par 100 kilogrammes de peau.

Toutes les dix opérations, le liquide ammoniacal se charge de matières organiques diverses qu'il faut éliminer. Pour cela, on le fait écouler dans une cuve en bois fermée, on le chauffe au moyen

d'un serpentín de vapeur, et on aspire l'ammoniaque au moyen de la pompe à air qui le refoule dans l'eau pure de la cuve chargée de peaux, comme il a été dit. Il est convenable d'additionner le liquide de quelques kilogrammes de chaux pour faciliter le dégagement.

L'épilage méthodique à l'ammoniaque est bien préférable; pour nous c'est le *nec plus ultra* des perfectionnements apportés, pendant ces dernières années, à l'épilage des cuirs mous. Voici comment nous conseillons son application.

Une batterie de quatre cuves, disposée comme celle que nous venons de décrire, est établie sur un même plan; chaque cuve est chargée, comme d'habitude, avec 700 à 800 kilogrammes de peaux. Dans la première, on met une solution ammoniacale de 0,05 0/0. Après douze heures de séjour, on transvase le liquide, au moyen d'une pompe, dans la cuve suivante, et dans la première, on met une solution d'ammoniaque à 1 0/0. Après douze heures, on transvase le liquide de la cuve 2 dans la cuve 3, le liquide de la cuve 1 dans la cuve 2, et on met de l'ammoniaque à 1,5 0/0 dans la première. Douze heures après, on transvase le liquide de 3 dans 4, de 2 dans 3, de 1 dans 2, et on met de l'ammoniaque à 2 0/0 dans la cuve 1.

Le train est commencé.

Douze heures après, les peaux de la cuve 1 sont épilées. On transvase le liquide de la cuve dans une chaudière, on fait passer 3 dans 4, 2 dans 3 et 1 dans 2. La cuve 1 étant vide de liquide ammoniacal, on la met en communication avec une pompe à air qui extrait l'ammoniaque qui imprègne les peaux, et la conduit dans un récipient à eau acidulée où elle se condense. Après cette opération on sort les peaux épilées de la cuve 1 et on les remplace par des peaux brutes; cette cuve devient quatrième tandis que la seconde devient première.

On y transvase le liquide de la quatrième cuve, puis on fait passer le liquide de 3 dans 4, de 2 dans 3 et on charge la cuve 2 avec une solution ammoniacale à 2 0/0. On continue ainsi progressivement par la méthode que nous avons expliquée bien souvent, en alimentant toujours la première cuve avec une solution ammoniacale à 2 0/0 et en évacuant le liquide ammoniacal de la quatrième.

Ce liquide se rend dans une chaudière; on le mélange avec de la chaux, et on le chauffe directement ou avec de la vapeur; l'ammoniaque restant se dégage, elle est reçue dans une cuve, où se reforme la solution à 2 0/0. On a soin, à chaque opération, d'ajouter

500 à 700 grammes de sulfate d'ammoniaque, dans la chaudière, pour restituer l'ammoniaque perdue dans les manipulations.

Par cette méthode, l'ébourrage ne coûte pas plus de 20 à 25 centimes par 100 kilogrammes de peaux, tous frais comptés.

N° 163. — L'algine; par M. A.-M. VILLON.

Matière mucilagineuse, ressemblant à la gomme arabique, retirée des algues rouges ou laminaires (*L. stenophylla* et *digitata*), par M. Stanford.

On la fabrique de la manière suivante. Les algues sont traitées par une solution bouillante de carbonate de soude, qui dissout l'acide alginique à l'état d'alginate de soude et laisse, comme résidu, le tissu cellulaire de la plante, formé d'une cellulose spéciale nommée *algulose*. La solution alcaline est filtrée et traitée par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'*acide alginique* sous forme gélatineuse, de couleur ambrée. On sépare le précipité au filtre-pressé, on le redissout dans une solution de carbonate de soude, on évapore cette solution à consistance épaisse, et on termine la dessiccation en l'étendant en couche mince dans des cuvettes plates, en porcelaine ou en verre, que l'on place dans une étuve modérément chauffée, comme cela se pratique pour l'albumine.

L'*algine soluble*, qui est un alginate alcalin, se présente sous forme de lamelles transparentes flexibles, ayant la composition suivante :

Eau.....	18.22 %
Matières organiques.....	59 05
Carbonate de soude	18.05
Sels neutres.....	2.87
Matières insolubles.....	1.81

L'algine ressemble assez à la gélatine, mais elle en diffère en ce qu'elle ne se prend pas en gelée et qu'elle ne précipite pas par le tannin. Elle se distingue de l'albumine parce qu'elle ne se coagule pas par la chaleur. Elle diffère de la gomme arabique parce que les acides minéraux, les acides oxalique, tartrique, citrique, lactique, picrique, précipitent l'acide alginique de ses solutions sous forme insoluble.

L'algine forme des sels solubles avec les alcalis. Par double décomposition avec les sels métalliques, on obtient des alginates qui sont insolubles, sauf ceux de magnésium et de manganèse.

Les solutions d'algine sont très visqueuses; l'algine a quatorze fois la viscosité de l'amidon et trente-sept fois celle de la gomme

arabique. Cette propriété la fait employer comme épaississant, en impression, à la place de la gomme ou de la dextrine.

Elle communique aux tissus un toucher épais, moelleux et élastique ; elle leur donne un apprêt transparent. On obtient un apprêt insoluble et imperméable en passant les tissus dans une solution étendue d'algine, puis dans une solution étendue d'acide chlorhydrique, qui fixe l'acide alginique à l'état insoluble sur les fibres.

Les alginates alcalins peuvent servir de sels à bouser, c'est-à-dire pour fixer les mordants d'alumine et de fer sur les tissus de coton.

L'alginate d'aluminium, en solution dans l'eau ammoniacale, sert à rendre imperméables les tissus. Il suffit d'en imprégner les tissus et de les aérer pour chasser l'ammoniaque ; l'alginate d'aluminium reste à l'état insoluble dans les pores de l'étoffe. Nous avons obtenu de cette manière l'imperméabilisation du cuir.

L'alginate d'aluminium est employé comme mordant.

L'alginate de cuivre, en solution dans l'eau ammoniacale, a été proposé pour imprégner les matières dont on veut éviter la décomposition ou l'attaque par les insectes. Nous l'avons essayé avec succès contre les maladies cryptogamiques de la vigne.

L'alginate double de fer et d'ammonium est employé en médecine comme styptique.

Le mélange de bichromate de soude et d'alginate de soude est sensible à la lumière.

L'algine a été proposée comme tartrifuge dans les chaudières à vapeur, parce qu'elle précipite les sels calcaires.

Enfin elle est employée pour émulsionner les huiles et clarifier les vins et les alcools.

L'algine insoluble est de l'acide alginique. Celle du commerce est obtenue en immergeant les lamelles d'algines dans l'acide chlorhydrique étendu.

N° 164. — La panification chimique ; par M. A.-M. VILLOX.

Depuis quelque temps, on cherche à préparer le pain par les méthodes chimiques. On veut éviter les inconvénients multiples de la fermentation panaire en la remplaçant par un dégagement gazeux communiquant au pain l'aspect poreux indispensable.

Nous allons examiner les procédés qui ont été essayés par divers auteurs et à diverses époques :

1° Le sesquicarbonat d'ammoniaque, incorporé en petite quantité à la pâte, contribue à la faire lever, par suite de la volatilisa-

tion de ce sel sous l'influence de la chaleur. Ce moyen n'est qu'un adjuvant et ne saurait être employé seul ; on n'obtiendrait que du pain lourd et sans goût.

2° Liebig proposa et recommanda d'ajouter de l'acide chlorhydrique et du bicarbonate de soude à la pâte. Par 100 kilogrammes de farine, on emploie 1 kilogramme de bicarbonate de soude, 1^{re} de l'acide chlorhydrique de densité 1,063 (13 0/0 de HCl), 1^{re}, 750 à 2 kilogrammes de sel marin et 75 litres d'eau. Dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique qui fait lever la pâte et du sel marin qui contribue au salage du pain.

3° Horsford fait usage de sa *yeast-powder*, mélange de deux poudres, l'une acide et l'autre alcaline. La poudre acide est du phosphate acide de chaux ; la poudre alcaline, un mélange de 500 grammes de bicarbonate de soude et de 443 grammes de chlorure de potassium. Pour 100 kilogrammes de farine, on emploie 2^{es}, 600 de poudre acide et 1 kilogramme de poudre alcaline. On peut préparer le pain, en deux heures, avec 10 0/0 de plus de rendement que par la méthode habituelle.

4° Goodall's propose une poudre composée de 2 parties de farine de riz et 1 partie d'un mélange d'acide tartrique et de bicarbonate de soude. Ce mélange se vend très couramment en Angleterre et en Amérique sous le nom de *self raising flour*.

5° Davis se sert d'une poudre composée de phosphate acide d'ammoniaque et de bicarbonate de soude.

6° Delfont fait usage d'un mélange de 1 partie d'acide tartrique, 2 parties d'alun, 3 parties de bicarbonate de soude, 4 parties de farine et un peu de sesquicarbonate d'ammoniaque.

7° Weitz emploie un mélange de 87 grammes de bicarbonate de soude, 51 grammes d'acide phosphorique et 1,000 grammes de farine.

8° Avery se sert d'un mélange de lactate acide de calcium et de bicarbonate de soude.

9° Donald substitue le sulfate acide de potasse aux acides tartrique, phosphorique. Il propose, en conséquence, le mélange suivant : 1° 2 parties de farine, 1 partie de bicarbonate de soude et 1 partie de sulfate acide de potasse et de soude.

Au lieu de produire l'acide carbonique au sein de la pâte par des produits qui peuvent rester dans le pain fabriqué et lui communiquer soit un goût, soit des inconvénients pour la digestion, on a essayé d'incorporer l'acide carbonique à la pâte à l'état de gaz sous pression dans un pétrin fermé. Ce procédé a donné d'excellents résultats au point de vue de l'exécution et du produit obtenu.

Ce mode de panification est, du reste, très rationnel. On lui a cependant adressé quelques reproches, celui, entre autres, de donner un pain fade, ne possédant pas le goût, l'arome de celui obtenu avec de la levure. C'est que, en effet, la fermentation paninaire fait développer dans la pâte des produits particuliers, tels que l'alcool, les acides lactique et butyrique, qui contribuent à donner une saveur spéciale au pain.

Nous avons repris ces expériences de panification chimique du gaz carbonique en employant non pas le gaz carbonique gazeux comprimé avec une pompe, ce qui exige une installation coûteuse et des manipulations qui ne sont pas à la portée des boulangers, mais l'acide carbonique liquide qu'on livre couramment dans le commerce. L'acide liquide présente plusieurs avantages : 1° la suppression des producteurs d'acide carbonique, les manipulations des acides, etc. ; 2° la pureté du gaz ; 3° la facilité de régler ou de changer à tout instant la pression ou le débit du gaz.

La disposition est très simple : la pâte pétrie est placée dans un cylindre fermé muni d'un agitateur analogue aux pétrins ; du reste, ce cylindre peut servir de pétrin lui-même ; on y envoie de l'acide carbonique en reliant la bouteille de gaz liquide avec un robinet *ad hoc* du cylindre, et on élève progressivement la pression à 6 kilogrammes par centimètre carré, en agitant énergiquement la pâte. On maintient la pâte pendant une heure au contact du gaz carbonique et sous la pression indiquée ci-dessus. La pâte est transformée en pain et enfournée de suite.

L'eau qui, avec la farine, forme la pâte, dissout l'acide carbonique et se sursature de ce gaz. A la sortie du cylindre, il n'y a que les parties superficielles qui perdent leur gaz. Les parties centrales, grâce à la cohésion de la pâte, conservent intégralement leur gaz ; c'est précisément le but cherché, car ce sont les parties centrales qui en ont le plus besoin pour lever. La pâte étant enfournée, la chaleur fait dégager l'acide carbonique ; celui-ci, pour se dilater et s'échapper, détermine des pressions plus ou moins grandes qui font trouer la pâte.

Le pain ainsi fabriqué est excellent, surtout si on a soin de lui ajouter les principes aromatiques du pain ordinaire, ce qui est très facile.

Nous recommandons vivement notre procédé aux manutentions de campagne, qui pourront fabriquer ainsi et rapidement du pain excellent.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

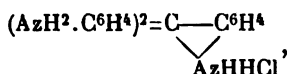
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 165. — Sur la constitution des fuchsines ;
par M. A. ROSENSTIEHL.

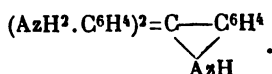
Dans ce qui suit, je désignerai sous le nom générique de « fuchsines » les dérivés colorés du groupe de la rosaniline, quelle que soit d'ailleurs leur couleur, qu'ils dérivent d'un méthane leux ou trois fois phénylé et deux ou trois fois amidé.

Le type de cette classe de corps est le dérivé trois fois amidé du triphénylméthane $C^{10}H^{18}Az^3Cl$, improprement appelé « para-fuchsine » ou « chlorhydrate de pararosaniline ».

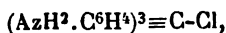
La formule de constitution par laquelle il est représenté par MM. E. et O. Fischer est, comme l'on sait,



formule qui en fait le chlorhydrate d'une triamine hypothétique



A cette formule, j'ai opposé en 1880 la suivante :



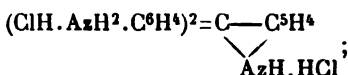
d'après laquelle la fuchsine serait l'éther chlorhydrique d'un alcool aromatique tertiaire amidé.

J'ai fait ressortir (1), par une discussion approfondie des métamorphoses de la fuchsine, les avantages de cette formule, qui rend mieux compte des réactions de cette matière colorante et qui se déduit logiquement de la constitution de la rosaniline, telle qu'elle avait été établie par MM. E. et O. Fischer eux-mêmes.

Mais un fait chimique parlait contre elle en apparence.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 342 et 426.

Hofmann avait décrit un trichlorhydrate de la rosaniline ; dans la théorie de MM. E. et O. Fischer, ce composé devenait un bichlorhydrate de fuchsine que l'on pouvait représenter par



car il y a dans la molécule de la fuchsine telle qu'elle est figurée dans leur formule deux groupes AzH^2 non saturés.

Tandis que dans la formule proposée par moi $(\text{AzH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4)^3 \equiv \text{C} \cdot \text{Cl}$, il y avait trois groupes AzH^2 , et la fuchsine devait pouvoir se combiner à 3 molécules de ClH ; c'est-à-dire que la molécule saturée devait renfermer un atome d'halogène de plus que le nombre d'atomes d'azote.

J'ai discuté la valeur de cet argument, qui ne reposait pas sur un fait expérimental bien constaté (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. 33, p. 342 et 426), et, dans un travail récent, reprenant les anciennes expériences d'Hofmann, j'ai apporté la preuve que la fuchsine fixe en réalité 3 molécules de ClH (1).

Étendant ce travail aux autres représentants du groupe et même à un dérivé coloré du diphenylméthane, j'ai constaté que le fait est absolument général et que, dans toutes ces fuchsines, le moment de la saturation est arrivé quand la molécule renferme un atome de chlore ou de brome de plus qu'il n'y a d'atomes d'azote.

Ces faits, qui ne peuvent s'expliquer avec la formule de constitution de MM. E. et O. Fischer, ont attiré naturellement l'attention des auteurs et des partisans de cette formule et ont provoqué leurs observations critiques.

Car ce qui est mis en doute n'est pas seulement la constitution chimique imaginée par eux ; la question a une portée plus générale.

Les auteurs de la formule actuellement en usage ont tenu à lui faire exprimer non seulement un arrangement chimique, mais une propriété physique, celle d'être matière colorante. Et pour représenter cette propriété par un symbole, ils ont imaginé une liaison double spéciale, caractéristique de la rosaniline et de ses congénères.

Cette hypothèse ingénieuse, conduisant à une conséquence séduisante, a été très rapidement acceptée, au point qu'elle est considérée comme une vérité démontrée par ses partisans. Il n'y a pas de matière colorante dans la constitution de laquelle ils n'aient

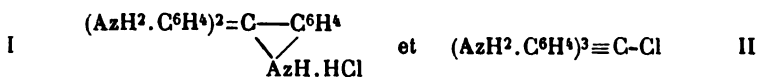
(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 9, p. 117.

fait entrer une liaison double, non pas toujours parce que sa genèse autorisait une pareille conclusion, mais le plus souvent, parce qu'elle est matière colorante.

En somme, tout un système, auquel bien des esprits se sont habitués, est menacé dans sa base, qui n'est plus d'accord avec l'expérience. Il est dès lors naturel que les faits nouveaux soient discutés dans leur signification.

Ce sont ces observations critiques qui doivent être examinées ici, dans le but d'en déterminer la valeur.

Le premier travail présenté sur ce sujet est celui de M. Miolati (*D. ch. G.*, t. 96, p. 1788). Pour décider entre les deux formules en présence, savoir :



M. Miolati mesure le pouvoir conducteur électrique moléculaire de la fuchsine.

Si la fuchsine est le sel d'une triamine, ses dissolutions aqueuses doivent non seulement conduire le courant électrique, mais le pouvoir conducteur doit augmenter avec la dilution et tendre vers une limite. Si la fuchsine est, au contraire, un éther, elle ne doit pas conduire le courant électrique. L'expérience, on le voit, peut trancher nettement la question.

Or, les résultats obtenus par l'auteur ne rentrent ni dans l'un ni dans l'autre de ces deux cas. Car la fuchsine conduit le courant, mais elle le conduit : 1° faiblement, et 2° la conductibilité n'augmente pas d'une façon sensible avec la dilution. Par exemple, quand la dilution augmente du simple au quadruple, le pouvoir conducteur varie de 45,9 à 46,9.

3° En ajoutant 1 molécule d'acide chlorhydrique à 1 molécule de fuchsine, la conductibilité devient de suite très grande et augmente avec la dilution. Par exemple, si le volume de la dissolution augmente du simple au double, la conductibilité passe de 313,2 à 346,7.

Si l'auteur avait interprété ces faits sans idée préconçue, voici les conclusions qu'il en aurait tirées :

1° De ce que la conductibilité des dissolutions de *fuchsine* n'augmente pas avec la dilution, il résulte qu'il n'y a aucune dissociation, c'est-à-dire que la fuchsine n'est pas le sel d'une triamine, conclusion en opposition avec les théories de MM. Fischer et d'accord avec la formule que j'ai proposée.

2° De ce que la conductibilité augmente par la dilution du sel acide, il faut conclure qu'il y a dissociation. Fait d'accord avec celui que j'ai constaté en étudiant les sels acides des fuchsines : ces sels, par eux-mêmes peu colorés, reprennent dans l'eau la riche coloration des fuchsines correspondantes, et par concentration ces dernières se séparent cristallisées, preuves visibles de la dissociation.

3° Par la manière caractéristique dont la fuchsine conduit le courant, c'est-à-dire faiblement et sans dissociation, elle se montre comme un corps d'une nature à part. C'est un cas jusqu'à présent unique. Il en est de même au point de vue chimique. Dans sa molécule, elle réunit en effet deux fonctions qu'on ne retrouve plus dans aucune autre classe de corps de la série aromatique. L'éthylamine chlorée $\text{Cl-CH}^2\text{-CH}^2\text{-AzH}^2$ de la série grasse ne lui ressemble qu'imparfaitement.

Sa faible conductibilité répond à ces deux fonctions. Il y a conductibilité, parce qu'il y a dans sa molécule les éléments d'une triamine.

Or, d'après les travaux d'Oswald, les amines sont conductrices (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. 33, p. 364). La conductibilité de la fuchsine est faible, parce que la fonction éther domine dans la fuchsine. La première de ces deux fonctions favorise, la deuxième entrave le passage du courant.

D'où une conductibilité faible, mais non pas nulle.

Les propriétés physiques de la fuchsine, signalées par M. Miolati, se retrouvent avec leur cachet si particulier dans les propriétés chimiques, et il est curieux de constater ce parallélisme parfait : les sels acides de fuchsine conduisent le courant incomparablement mieux que la fuchsine elle-même ; avec 1 molécule d'acide ajoutée à 1 molécule de fuchsine, l'auteur a constaté une conductibilité 8 fois plus forte. Il est regrettable qu'il n'ait pas été à la limite en employant 3 molécules d'acide et en augmentant la dilution. La différence eût été plus grande encore.

Mais en prenant les expériences telles quelles, on voit combien, dans la fuchsine, la fonction éther abaisse la conductibilité, c'est-à-dire l'emporte en stabilité sur la fonction amine.

De même, en chimie, le groupe OH de la rosaniline entre en réaction avant les groupes AzH^2 .

Dans les deux cas, c'est la fonction amine qui est subordonnée à celle du carbinol ou de son éther.

Voilà les conclusions que l'on peut tirer des expériences de

M. Miolati. Ce ne sont pas tout à fait celles qu'il en tire lui-même, comme on peut en juger : « La faible conductibilité indique que la rosaniline est une base forte, et la légère augmentation de cette conductibilité par la dilution montre que ce dernier phénomène est d'importance subordonnée...

« La grande conductibilité du sel biacide, et le fait que cette conductibilité augmente avec la dilution, montrent que la dissociation hydrolitique est dominante. »

L'analyse que je viens de faire de son travail expérimental me semble montrer que l'auteur pouvait en tirer des conclusions plus importantes. Il s'est trouvé en présence d'un cas sans analogue, et partant intéressant. En étendant ses recherches aux autres fuchsines et aux leucanilines correspondantes, et en mettant en parallèle les conductibilités de ces deux séries, peut-être eût-il donné une idée plus générale de la manière dont cette résistance à la dissociation est liée à la constitution chimique.

Cependant, au lieu d'accorder au fait nouveau qu'il venait de découvrir, toute son attention, il était pressé de conclure : « La manière dont la fuchsine se comporte vis-à-vis du courant électrique n'est pas du tout expliquée par la formule de Rosenstiehl, mais elle est avec cette dernière en contradiction directe ... »

On a vu dans ce qui précède, dans quelles limites ces conclusions sont appuyées par les faits.

Ce que M. Miolati a démontré, le voici :

1° La fuchsine n'est pas le sel d'une amine, car elle n'est pas dissociée par l'eau ;

2° Elle conduit néanmoins le courant, ce qui est un fait exceptionnel ;

3° Il a confirmé que la rosaniline est une base forte, fait signalé par Hofmann en 1863 ;

4° Enfin, que les sels acides de la fuchsine sont décomposés par l'eau, fait connu par les expériences d'Hofmann et précisé par les miennes.

Tous ces résultats sont d'accord avec les fonctions chimiques qui sont exprimées par la formule que j'ai proposée ; tandis que le fait que j'ai signalé plus haut en premier lieu est en désaccord formel avec la formule de MM. E. et O. Fischer.

C'est-à-dire qu'en réalité les expériences de M. Miolati viennent appuyer ce que ses conclusions voulaient combattre, et elles viennent produire un argument important contre la formule dont il se déclare le partisan.

Le deuxième travail que j'ai à analyser ici, est présenté par MM. E. Fischer et W.-L. Jennings (*D. ch. G.*, t. 38, p. 2221).

Il est d'autant plus intéressant qu'il émane de l'un des auteurs de la formule en discussion. Il présente naturellement les arguments les plus décisifs dans la question.

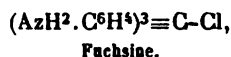
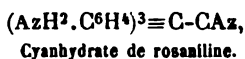
Tout d'abord il faut distinguer dans ce travail une partie expérimentale et une partie critique.

La partie expérimentale n'apporte aucun fait marquant et n'a qu'un rapport éloigné avec notre sujet. MM. Fischer et Jennings y donnent un moyen de transformer le cyanhydrate de rosaniline en acétonitrile triphénylé, et la rosaniline elle-même en triphényl-carbinol, à l'ai le de la méthode générale de Griess. Ils obtiennent 10 0/0 du premier corps et 5 0/0 du deuxième.

Je ne crois pas que les auteurs aient communiqué ces résultats dans le but de soutenir leur opinion, et je ne vois pas d'utilité à les discuter.

Il en est autrement de la partie critique, digne de toute notre attention.

Les auteurs débutent en mettant en regard la formule du cyanhydrate de rosaniline, admise par eux, et celle de la fuchsine, proposée par moi,



et les trouvent trop semblables pour des corps dont ils résumant ainsi les différences :

« La fuchsine est colorée, soluble dans l'eau et facilement décomposée par les alcalis, tandis que le cyanhydrate est incolore, insoluble, stable en présence des alcalis et analogue à la leucaniline.

« *La formule de Rosenstiehl n'explique pas ces différences, pas plus qu'elle n'explique les relations de la fuchsine et de l'acide rosolique.* »

Il y a bien des critiques dans ces quelques mots, et, présentées ainsi en un seul bloc, elles paraissent devoir entraîner la conviction.

Mais, examinées en détail, elles perdent singulièrement de leur valeur.

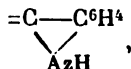
Pour y répondre clairement, il est nécessaire de les isoler les unes des autres.

Il y a : 1° la question de coloration et de solubilité ; puis 2° l'action des alcalis ; et enfin 3° la comparaison avec l'acide rosolique.

Première objection. — « La fuchsine est soluble dans l'eau et colorée ; le cyanhydrate est insoluble et incolore. »

De cette objection il ressort clairement que les auteurs exigent qu'une formule chimique nous renseigne sur la solubilité des corps dans divers dissolvants et nous dise si un corps est coloré ou non ; c'est-à-dire qu'elle doit exprimer des propriétés physiques !

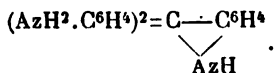
Il est vrai que MM. E. et O. Fischer ont émis une idée sur la cause de la coloration des corps. Ils admettent dans les fuchsines un groupe



dont la double liaison exercerait sur la lumière une action spéciale.

Mais il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici d'une triple hypothèse : d'abord la fuchsine serait le chlorhydrate d'une triamine $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{Az}^3$, que d'ailleurs ni Hofmann qui a proposé cette formule ni eux n'ont pu préparer. En réalité, ce corps n'existe pas.

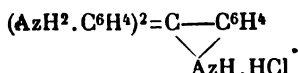
2^e hypothèse. — Dans cette amine, il y aurait une double liaison particulière que les auteurs figurent ainsi :



3^e hypothèse. — Cette double liaison serait cause de la coloration.

Ces trois hypothèses faites, les auteurs raisonnent ainsi :

Puisque la fuchsine est colorée, elle ne peut avoir une constitution comparable à celle du cyanhydrate de rosaniline qui est incolore. Ce dernier étant représenté par $(\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4)^3=\text{C}-\text{CAz}$, la fuchsine ne saurait être représentée par $(\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4)^3=\text{C}-\text{Cl}$, car cette figure appartiendrait à un corps incolore et insoluble. Mais puisqu'elle est soluble et colorée, il faut qu'il y ait une double liaison et on doit la représenter par



Mais ce raisonnement s'appuyant sur l'existence d'un corps qui n'existe pas, et en déduisant une loi sur la coloration des corps, manque d'une base expérimentale.

N'oublions pas qu'une formule de constitution doit surtout exprimer les propriétés chimiques des corps, et celle qui explique le plus grand nombre de métamorphoses est la meilleure. Cette con-

sidération conduit naturellement à examiner la deuxième objection présentée par MM. Fischer et Jennings, et qui est d'ordre chimique :

« Le cyanhydrate de rosaniline est insensible à l'action des alcalis, dans les conditions où la fuchsine échange son chlore contre un hydroxyle. »

En faisant cette objection, les auteurs prouvent qu'ils considèrent le groupement $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ comme possédant les mêmes propriétés chimiques que le groupement $\equiv\text{C}-\text{CAz}$.

Il me semble que le seul fait d'énoncer leur argument sous cette forme, en fait ressortir du premier coup toute la faiblesse.

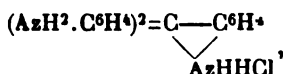
Le chlore uni au carbone s'échange contre l'hydroxyle avec une facilité d'autant plus grande que la molécule est plus compliquée.

Le chlorure de triphénylméthane est même décomposé par l'eau.

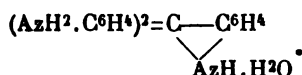
Quoi d'étonnant que le même corps amidé résistant à l'action de l'eau, ne résiste plus à celle des solutions alcalines ?

On pourrait croire, puisque les auteurs emploient cet argument pour soutenir leur thèse, que dans la formule de la fuchsine de MM. E. et O. Fischer, l'action des alcalis soit bien simplement expliquée. Il suffit d'écrire l'équation pour se convaincre du contraire.

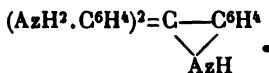
La fuchsine étant



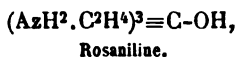
le premier effet de KOH est de remplacer ClH par H^2O et de produire la base



Or, une triamine hydratée ne pouvant exister, elle devrait s'anhydriser et devenir



Mais au lieu de cela, l'amine hydratée subit une transposition et devient

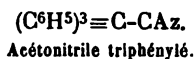


Tandis qu'il ne faut admettre aucune transposition si l'on renonce à la double liaison et si l'on écrit



En examinant à son tour le cyanhydrate de rosaniline, on va voir que les réactions ne sauraient se passer aussi simplement.

Dans la formule adoptée par MM. Fischer et Jennings $AzH^3 \cdot C^6H^4)^3 \equiv C-Az$, il y a le groupement $\equiv C-CAz$ appartenant à l'acétonitrile, comme le reconnaissent d'ailleurs les auteurs en appelant le corps désamidé qu'ils en ont obtenu :

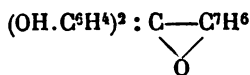


Il paraît presque superflu de rappeler que l'action des alcalis, dans les conditions où elle peut s'exercer, n'a pas pour effet d'échanger OH contre CAz, mais elle respecte la liaison C-C en remplaçant l'azote par O²H et en l'éliminant sous forme de AzH^3 . Ce n'est qu'à une température plus élevée que C est détaché à son tour sous forme de CO².

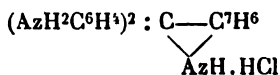
L'exemple de ce corps est donc mal choisi et la comparaison de ses propriétés chimiques et de ses propriétés physiques avec celles de la fuchsine ne produit aucun argument contre la formule de constitution que j'ai proposée.

Troisième objection. — « La formule de M. Rosenstiehl n'explique pas les relations de la fuchsine et de l'acide rosolique. »

Les formules de MM. E. et O. Fischer sont, en effet, combinées de manière à faire apparaître une analogie de structure entre l'acide rosolique et la fuchsine, et ils représentent ces deux corps par



Acide rosolique.



Fuchsine.

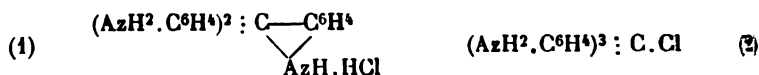
Leur argument serait des plus sérieux si : 1° les deux corps étaient comparables, et 2° si la deuxième formule n'était arrangée par les auteurs précisément dans le but de faire ressortir une analogie.

Je dis que les deux corps ne sont pas comparables, car au point de vue où se placent les auteurs, la fuchsine, matière colorante, devrait être comparée, non à l'anhydride rosolique, qui n'est pas matière colorante, mais à son sel alcalin ; ce sont en effet, les combinaisons métalliques de l'acide rosolique qui sont la matière colorante.

(Pour simplifier la notation, je mets en présence l'aurine et la fuchsine C¹⁰, homologues inférieurs de l'acide rosolique et de la

fuchsine à 20 atomes de carbone, le raisonnement restant le même dans les deux cas.)

En mettant en regard les formules des matières colorantes, c'est-à-dire l'aurate de sodium $(\text{OH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4)^3 : \text{C} \cdot \text{ONa}$ et les deux formules de la fuchsine en discussion



on voit aisément qu'entre l'aurate de sodium et la formule (1) il n'y a aucune analogie de structure ; tandis que cette analogie existe avec la formule (2).

De sorte que l'objection faite par MM. Fischer et Jennings n'est pas fondée, et je pourrais me borner à cette réfutation, mais la critique des auteurs me donne l'occasion d'appeler l'attention sur une erreur de raisonnement que l'on rencontre à chaque pas dans l'étude des dérivés phénylés du méthane, et qui est un reste de l'ancienne doctrine dualistique, à laquelle les interprétations de MM. E. et O. Fischer n'ont pas peu contribué à habituer les esprits.

L'analyse élémentaire ayant assigné à la rosaniline la formule $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^3\text{O}$ et à l'aurine $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}^4$, on a représenté, en suivant l'exemple de Hofmann, la première par $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{Az}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ et la seconde par $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, c'est-à-dire que l'on a envisagé un atome d'oxygène comme appartenant à de l'eau de cristallisation, alors que la rosaniline ne perd de l'eau à aucune température et que l'aurine ne la perd qu'à 200°C .

Les raisonnements ne portent le plus souvent que sur ces corps anhydres que MM. E. et O. Fischer représentent par

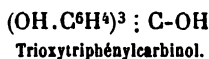


En traduisant de la sorte les formules empiriques, du moins les auteurs ont-ils par là simplifié l'interprétation des réactions chimiques ? Qu'on en juge.

D'après Dale et Schorlemmer, l'aurine forme, avec les acides, des combinaisons stables, entre autres avec l'acide chlorhydrique le composé $\text{C}^{19}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{Cl}$, qu'ils écrivent, obéissant aux habitudes dualistiques $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^3 \cdot \text{ClH}$.

En adoptant les formules de MM. E. et O. Fischer, ces combinaisons ne se comprennent plus.

Tandis que si, au lieu d'envisager des anhydrides, nous considérons les corps tels que l'analyse nous les présente, savoir : l'aurine $C^{19}H^{16}O^4$ par

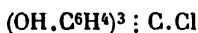


et la rosaniline $C^{19}H^{19}Az^3O$ par

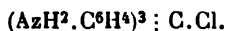


nous les voyons ce qu'ils sont, c'est-à-dire des alcools tertiaires aromatiques sur lesquels l'action de l'acide chlorhydrique se représente avec la plus grande simplicité :

L'aurine chlorhydrique devient



et la rosaniline chlorhydrique ou fuchsine



C'est-à-dire les éthers chlorhydriques d'alcools tertiaires aromatiques. Loin donc de ne pas faire ressortir les analogies entre la rosaniline et l'aurine, ou entre la fuchsine et l'acide rosolique, la formule que je propose accentue ces analogies, au point de classer des corps que la théorie de MM. E. et O. Fischer passe sous silence et pour cause.

Seulement, pour faire ressortir les analogies que je viens de signaler, est-il nécessaire de raisonner sur des corps qui existent. L'erreur de raisonnement sur laquelle j'ai tenu à insister, consiste à imaginer un corps hypothétique $C^{19}H^{17}Az^3$, puis d'en grouper les atomes $(AzH^2.C^6H^4)^3 : C - C^6H^4$, de manière à faire apparaître



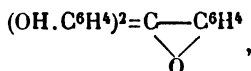
des analogies que l'on trouve de son goût.

L'anhydride aurique, qui existe, peut avec raison être représenté par $(OH.C^6H^4)^3 : C.C^6H^4$, cela ne peut empêcher que la

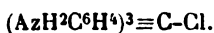


fuchsine ne le soit par $(AzH^2.C^6H^4)^3 : C.Cl$.

L'acide rosolique peut donc être représenté par



cela n'empêche pas que la fuchsine ne le soit par



Parlant ensuite de la faculté des fuchsines de fixer des hydracides, les auteurs disent :

« M. Rosenstiehl oublie que la fuchsine est une combinaison non saturée, ainsi que le prouve la formation de la leucaniline et du cyanhydrate de rosaniline ; de pareilles substances peuvent fixer de l'acide chlorhydrique d'une autre manière que par les groupes basiques. »

La première proposition me surprend.

Si j'avais considéré la fuchsine comme une combinaison saturée, comment aurais-je eu l'idée de la saturer et de déterminer la limite de sa saturation ?

Tout mon récent travail n'a pas eu d'autre résultat, et c'est précisément la fixation de cette limite qui est un argument expérimental contre l'ancienne formule de la fuchsine.

Je ne comprends donc pas cette objection ; quant à celle qui suit : « Ainsi que le prouve la formation de la leucaniline et du cyanhydrate de rosaniline », j'ai failli ne pas la comprendre, parce qu'il y a bien des années que j'ai perdu l'habitude de baser mes raisonnements sur l'hypothèse de l'existence de la rosaniline anhydre.

Il est certain que, si on représente la rosaniline par $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{Az}^3$, on peut constater aisément que la leucaniline $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^3$ renferme H^1 en plus ; de même que le cyanhydrate $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{Az}^3.\text{CAzH}$ renferme CAzH de plus. Ces deux corps sont bien des produits d'addition du corps hypothétique $\text{C}^{19}\text{H}^{17}\text{Az}^3$, mais qui n'est ni la fuchsine, ni la rosaniline.

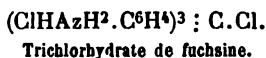
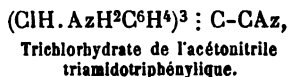
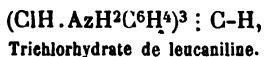
Quel singulier procédé d'esprit que celui qui consiste à enlever mentalement à une molécule les éléments de l'eau, pour dire ensuite que ce qui reste n'est plus saturé !

Si on laisse, au contraire la rosaniline $\text{C}^{19}\text{H}^{21}\text{Az}^3\text{O}$ telle que la nature l'a faite, on voit que la leucaniline $\text{C}^{19}\text{H}^{21}\text{Az}^3$, loin d'être un produit d'addition, renferme en réalité un atome d'oxygène en moins, tandis que le corps, appelé improprement cyanhydrate de rosaniline $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{Az}^3.\text{CAz}$ est une leucaniline dans laquelle H est remplacé par CAz .

Tous ces corps, que MM. Fischer et Jennings citent comme relativement saturés par rapport à la rosaniline, sont capables de fixer chacun trois molécules d'acide chlorhydrique.

Hofmann a fixé la limite de saturation de la leucaniline : MM. E.

et O. Fischer, celle du cyanhydrate de rosaniline, et moi, celle des fuchsines ; cette limite est la même pour ces trois classes :



Voilà des faits qui s'enchainent logiquement et qui sont clairs, qualité que je regrette de ne pas trouver dans l'objection suivante que me font encore les auteurs :

« Comme l'on sait spécialement que la quinone additionne aisément une molécule d'acide chlorhydrique, l'observation faite par M. Rosenstiehl, (c'est-à-dire que la fuchsine forme un trichlorhydrate) augmente les analogies avec les quinones plutôt que de les diminuer. »

Les auteurs font ici allusion à la formule quinonique de M. Nietzki, formule qui prend aussi son départ dans l'hypothèse de l'existence d'une rosaniline anhydre.

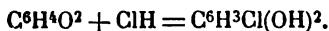
C'est à cause de cette parenté que MM. Fischer et Jennings la prennent sous leur protection.

Mais que vaut cette objection ?

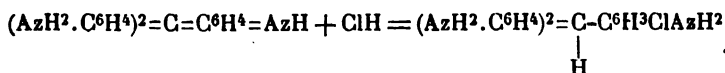
J'avoue que je suis fort surpris de la trouver produite par les auteurs, et je crains de ne pas la comprendre.

Quand la quinone fixe de l'acide chlorhydrique, elle cesse précisément d'être quinone, et elle perd les liaisons spéciales que M. Nietzki invoque pour expliquer la coloration de certains dérivés quinoniques.

On sait que la quinone devient hydroquinone monochlorée :



En transportant cette réaction dans la molécule de la fuchsine, telle que M. Nietzki la représente, il se forme une leucaniline chlorée dans l'un des noyaux.



Il est aisé de contrôler cette conséquence expérimentalement : en traitant les fuchsines par le gaz chlorhydrique, elles devraient perdre leur pouvoir colorant.

Or, c'est l'inverse qui a lieu. Les sels acides n'ont rien perdu

de leur pouvoir tinctorial : ils colorent l'eau aussi bien qu'ils teignent la fibre textile.

D'où la conclusion que l'hydracide, en se fixant sur les fuchsines n'agit pas dans le même sens que les quinones.

Après avoir produit tous ces arguments peu décisifs, comme on le voit, les auteurs terminent leur travail critique par ces paroles :

« Il n'est pas possible d'établir avec certitude comment sont constitués les sels de rosaniline à quatre molécules d'acide ; parmi les diverses formules qui peuvent se déduire de celle de la fuchsine, celle choisie par Rosenstiehl n'est même pas la plus vraisemblable



parce qu'alors le chlorhydrate devrait ressembler davantage au cyanhydrate, lequel est totalement incolore. »

C'est bien cela ! Le fait expérimental établi par moi, contraire la théorie que les auteurs se sont faite, et au commencement, comme à la fin de leur travail, cette idée inspire tous les arguments : La formule chimique doit rendre compte de la coloration des corps. — Cette pensée domine tellement leur esprit que l'hypothèse sur la cause de la coloration est considérée comme une vérité démontrée, et que tout fait en opposition avec elle reste provisoirement inexpliqué.

J'ai répondu plus haut à cette argumentation et je me résume en exprimant l'état de la question par quelques propositions nettes et précises.

Le point bien établi, c'est que la rosaniline est un alcool.

En conséquence, elle doit pouvoir produire des éthers par l'action des acides.

Elle est en même temps une amine, dont elle doit former des sels.

Cumulant à la fois dans sa molécule ces deux fonctions elle doit former avec les acides deux séries de combinaisons. L'une des séries renfermera le groupement caractéristique des éthers, l'autre celui qui correspond aux sels.

Dans la rosaniline, la fonction éther est satisfaite par une molécule d'hydracide ; la fonction amine exige trois molécules d'hydracide. L'expérience prouve que la rosaniline entre en réaction en premier lieu avec une seule molécule d'acide. « Les prédilections de la rosaniline sont monoacides » a dit Hofmann.

J'en conclus que c'est la fonction alcool qui est satisfaite en

premier lieu, et que la combinaison formée est un éther. La première molécule d'hydracide ayant achevé son action, c'est la fonction amine qui entre en jeu, et il se fixe trois molécules d'acide.

Pour combattre la formule que je déduis des faits, il faut prouver ou que la base expérimentale est inexacte, ou que mon raisonnement est défectueux.

N° 166. — Sur l'anilide de l'acide gallique, ses éthers et ses sels ;
par M. P. CAZENEUVE.

M. Schiff, il y a quelques années, signalait la production d'un corps cristallisé en faisant réagir l'aniline sur le tannin, mais ne se prononçait pas sur sa nature (1).

Quelque temps après, M. Horace Kœchlin faisait breveter son procédé de formation des indophénols par réaction sur les phénols de la nitrosodiméthylaniline. L'application à l'acide gallique avait donné la gallocyanine exploitée par MM. Durand et Huguenin. L'application de la réaction Kœchlin au corps cristallisé obtenu par M. Schiff, qui présentait d'ailleurs la réaction des phénols, donna une variété de gallocyanine possédant des propriétés tinctoriales analogues et que MM. Durand et Huguenin appelèrent *bleu gallique* ou *indigo du tannin*.

Le corps de M. Schiff, point de départ du bleu gallique, reçut le nom industriel de *gallanol*.

Le gallanol a depuis été l'objet d'applications thérapeutiques importantes qui l'ont vulgarisé (2).

Ce gallanol, aussi bien que le bleu gallique dérivé, étaient inconnus dans leur véritable nature au moment où j'entrepris de les étudier. Mes recherches ont abouti à ce résultat que le gallanol se confond avec l'anilide de l'acide gallique, et que le bleu gallique a une constitution analogue à celle de la gallocyanine.

I. — En chauffant pendant une heure environ du tannin avec un excès d'aniline entre 150 et 180°, on obtient une masse rouge brunâtre avec dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. On traite par l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'excès d'aniline. On précipite un corps insoluble blanc jaunâtre qu'on purifie par de nombreuses cristallisations dans l'alcool aqueux.

Les cristaux sont brillants, tantôt lamellaires, tantôt en aiguilles.

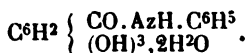
(1) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. 15, p. 2591.

(2) Voir CAZENEUVE et ROLLET, *Lyon médical*, 1893.

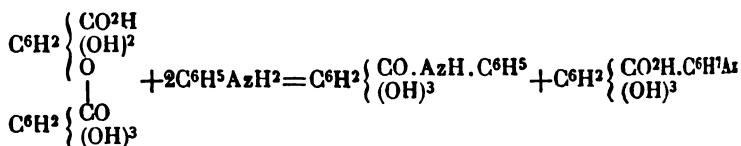
Ils perdent à 100° 2 molécules d'eau de cristallisation en devenant mats. Ainsi séchés, ils ont donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{11}AzO^4$.
C.....	63.40	63.60
H.....	4.45	4.50
Az.....	5.76	5.71

Cette formule $C^{13}H^{11}AzO^4$ est celle de l'anilide de l'acide gallique. D'ailleurs, le corps, en s'hydratant, comme nous le verrons, se dédouble en aniline et acide gallique. Hydraté, il correspond donc à la formule rationnelle



Il apparaît suivant le mode général de formation des amides, par réaction des bases sur les éthers composés. L'acide gallotannique ou éther digallique donne de la gallanilide et du gallate d'aniline :



La formation du gallate d'aniline explique le dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone constaté dans la réaction qui a lieu au delà de 100°. J'ai démontré précédemment que l'acide gallique se transforme en pyrogallol de 105-110° au contact de l'aniline, avec dégagement régulier d'acide carbonique.

La gallanilide fond vers 205° en se colorant à peine et sans aucun dégagement gazeux. Elle est très peu soluble dans l'eau froide (2 gr. p. 1000 environ à 15°), mais très soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout bien dans l'alcool à 93° et assez bien dans l'éther à 65°. Elle est insoluble dans le chloroforme, le benzène et la ligroïne. La solution aqueuse colore en bleu violet le perchlorure de fer.

Elle se dissout dans l'eau à la faveur des alcalis caustiques en s'y combinant. La solution absorbe l'oxygène de l'air et se colore fortement. Il se forme peu à peu un dépôt insoluble que j'étudie en ce moment et qui paraît constitué par des produits de condensation moléculaire.

Mais bouillie à l'abri de l'air avec une lessive de soude concentrée, la gallanilide ne paraît pas s'altérer sensiblement.

Si on la chauffe en tube scellé pendant une heure à 150° avec le

louble de son poids d'acide chlorhydrique concentré, elle s'hydrate et se dédouble en acide gallique et aniline. En ouvrant ces tubes, on trouve un dépôt qu'on dépouille d'acide par compression sur une aire en plâtre. Ce dépôt, coloré en noir, est dissous dans l'eau bouillante et décoloré par le noir animal. Par refroidissement, on obtient une cristallisation d'acide gallique facile à caractériser.

Le liquide chlorhydrique, décanté, sursaturé par la soude et distillé, donne l'aniline qui est entraînée par la vapeur d'eau.

II. *Éthers*. — Bouillie un quart d'heure avec un excès d'anhydride acétique, la gallanilide s'est transformée en dérivé triacétylé. La précipitation par l'eau donne une masse blanchâtre qui cristallise dans l'alcool sous forme de petites aiguilles blanches, très légères, fondant à 160-161° en un liquide incolore.

L'analyse donne les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{17}AzO^7$.
C.....	61.25	61.45
H.....	4.62	4.58
Az.....	3.97	3.77

C'est la composition du dérivé triacétylé



Ce dérivé, chauffé au delà de 200°, dégage de l'acide acétique en se décomposant. Il n'a plus d'action sur le perchlorure de fer.

En chauffant vers 120° pendant plusieurs heures la gallanilide avec un peu plus de 4 molécules de chlorure de benzoyle, on obtient une masse noirâtre que l'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool à 93° qui enlève les matières noires et l'excès de chlorure. On épuise le résidu par le toluène en grand excès qui fournit par refroidissement un corps blanc cristallisé en petites aiguille fondant à 181°.

Ce corps est insoluble dans la plupart des dissolvants. Le toluène bouillant même le dissout mal. On a obtenu à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie pour le tribenzoyl.
Az.....	2.73	2.51

Le corps est le tribenzoylgallanilide et répond à la formule



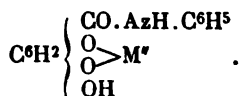
III. *Sels*. — On peut réaliser avec la gallanilide certaines com-

binaisons, entre autres les combinaisons zinciques, correspondant à la trivalence du corps, ce qui n'a pas lieu avec le pyrogallol, beaucoup plus oxydable.

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque ne donnent pas toutefois de combinaisons cristallisées analysables. Chauffant avec très peu d'eau 1 molécule de gallanilide et 1 molécule de soude, j'ai recueilli par refroidissement un dépôt de gallanilide, en même temps que la gallanilide disodée reste en solution, avec une teinte noirâtre qui s'accroît par oxydation. L'eau semble agir sur la combinaison monométallique comme sur le phosphate monocalcique, qui se dédouble en acide phosphorique et phosphate bicalcique.

On n'obtient pas de cristallisation avec une solution de gallanilide disodée. Cette dernière toutefois peut s'oxyder à l'air et donner, au bout de quelques jours, un dépôt qui paraît de nature complexe et renfermer un produit de condensation moléculaire, comme je l'ai déjà dit.

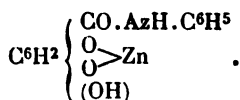
L'eau de chaux et l'eau de baryte donnent des précipités blancs d'abord qui ont une grande tendance à bleuir par oxydation. Ils correspondent à la formule générale



Avec l'acétate de zinc, on peut obtenir les trois combinaisons prévues par la théorie. En dissolvant à chaud dans l'eau distillée 3 molécules de gallanilide et en ajoutant 1 d'acétate de zinc, on obtient immédiatement un précipité blanc très peu soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool bouillant, qui a donné à l'analyse :

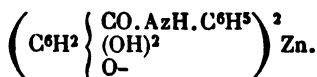
	Trouvé.	Théorie.
Zn	20.82	21.10

C'est le dérivé monozincique correspondant à la formule



Cette combinaison insoluble apparaît d'ailleurs constamment quand on fait réagir la gallanilide sur l'acétate de zinc, quelles que soient les proportions. On filtre à chaud. Par refroidissement, l'excès de gallanilide se précipite. On filtre encore et on concentre

dans le vide. On obtient finalement de petites paillettes à peine jaunâtres, correspondant à la formule



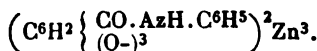
L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Zn	11.29	11.75

Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Si maintenant on traite 2 molécules de gallanilide rendues ammoniacales par 3 d'acétate de zinc, on obtient un précipité qui donne à l'analyse :

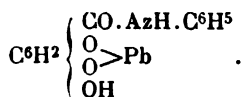
	Trouvé.	Théorie.
Zn	28.47	28.71

et qui correspond à la formule



Il faut avoir soin de n'ajouter à la gallanilide que la quantité d'ammoniaque nécessaire pour saturer l'acide acétique du sel zincique.

L'acétate neutre de plomb ou l'acétate basique (extrait de Saturne) donnent avec la gallanilide un précipité correspondant à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Pb	45.50	46.00

Les acétates de mercure ou de cuivre ne donnent pas avec la gallanilide des sels réguliers. L'acétate mercurique donne un précipité verdâtre de nature complexe, où la gallanilide paraît oxydée. L'acétate cuprique est réduit avec une coloration noire.

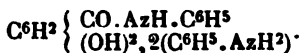
La gallanilide contracte des combinaisons insolubles avec beaucoup d'alcaloïdes. La quinine et la strychnine en particulier, en solution saline aqueuse, donnent des précipités avec la gallanilide comparables aux tannates.

Si on fait cristalliser la gallanilide dans un excès d'aniline, on obtient une combinaison cristallisée des deux corps. On essore les cristaux et on les dissout à chaud dans l'alcool à 93°, qui donne par refroidissement des cristaux prismatiques légèrement brunâtres terminés en pointes.

Ces cristaux perdent à 100-110° leur aniline, qui a pu ainsi être dosée. On a obtenu :

	Trouvé.	Théorie.
Aniline	42.94	43.15

Ce chiffre correspond à une combinaison de 1 molécule de gallanilide pour 2 d'aniline, rappelant l'hydrate de gallanilide



Le pyrogallol donne une combinaison analogue avec l'aniline. Ces combinaisons, insolubles dans l'eau froide, sont décomposées par l'eau bouillante.

N° 167. — Sur la gallanilide bismuthique ;
par M. P. CAZENEUVE.

La gallanilide forme un sel bismuthique dans les mêmes conditions que l'acide gallique, qui donne le composé utilisé en thérapeutique sous le nom de *dermatol*.

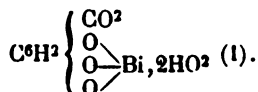
15 grammes de nitrate de bismuth cristallisé sont dissous dans 80 grammes d'acide acétique et 250 centimètres cubes d'eau distillée. On ajoute à la solution 5 grammes de gallanilide dissous dans 200 centimètres cubes d'eau distillée bouillante. Il se forme immédiatement un précipité jaune insoluble absolument comparable comme aspect au sous-gallate de bismuth.

Ce précipité, lavé à l'eau bouillante, a donné à l'analyse, après dessiccation à douce température :

Pour matière.....	0,754
Bi ² O ³	0,358
Soit Bi.....	0,321269
Soit 0/0.....	42.60

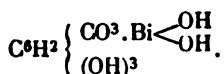
La formule $\text{C}^6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO.AzH.C}^6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right. \text{Bi.2H}_2\text{O}$ exige 42,73. A 120° ce corps

perd son eau de cristallisation, soit 7,4 0/0. Il est insoluble dans l'eau et tous les autres dissolvants. Il rappelle absolument, par son aspect et sa composition, le sous-gallate de bismuth, auquel M. Causse, dans une note récente, attribue la formule



(1) CAUSSE, Sur le sous-gallate de bismuth (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série. t. 9 et 10, p. 704).

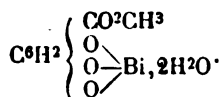
B. Fischer, qui a le premier préparé ce corps, lui attribuait la formule de constitution



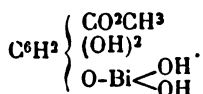
La perte de 9 0/0 d'eau à 100°, correspondant au départ de 2 molécules d'eau, infirme cette formule.

De plus, M. Causse constate que le pyrogallol donne un précipité bismuthique jaune, que l'acide triacétylegallique donne un précipité bismuthique blanc. Il est porté à lier la coloration jaune à l'intervention des OH phénoliques dans la combinaison. Quoiqu'on ne voie pas très bien théoriquement les liens de ce phénomène de coloration et la soudure des groupements phénoliques avec le bismuth, il reste avéré que la combinaison bismuthique de la gallanilide confirme cette manière de voir.

Le gallate de méthyle bismuthique décrit par mon élève M. A. Biétrieux, dans le même numéro du journal (1), qu'on obtient dans les mêmes conditions, est également un précipité jaune correspondant à la formule



M. Biétrieux s'est arrêté d'abord à la formule suivante, qu'il a d'ailleurs publiée :



Le départ de 2 molécules d'eau vers 120° confirme la première formule vérifiée depuis.

En résumé, la gallanilide bismuthique, le gallate de méthyle bismuthique et le pyrogallol bismuthique sont des combinaisons analogues qui confirment la formule du gallate de bismuth adoptée par M. Causse.

(1) A. BIÉTRIEUX, Sur quelques dérivés du gallate de méthyle (*loc. cit.*, p. 602).

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 168. — Fabrication de l'acier sur sole;
par M. KNERTZER.

M. Campbell vient de publier, aux États-Unis, un travail considérable sur la fabrication de l'acier sur sole, et d'autant plus intéressant qu'il s'appuie presque exclusivement sur les résultats pratiques, bons ou mauvais, obtenus à l'usine de la Pennsylvania Steel Co, à Steelton, ne rejetant que les chiffres empreints d'erreur expérimentale évidente.

Après une comparaison entre la méthode Bessemer et le réverbère, tendant à prouver que ce dernier est plus à même d'assurer l'homogénéité et l'uniformité des produits, avec une dépense plus forte, il est vrai, se présente l'hypothèse de la combinaison des deux procédés, très séduisante en théorie, surtout pour le four basique. Le convertisseur servirait à brûler le silicium et une partie du carbone ; le four finirait l'acier.

Mais plusieurs inconvénients, parmi lesquels l'enrichissement fortuit en soufre de la fonte du haut fourneau (qui paralysait l'aciérie à moins de pouvoir mélanger avec d'autres fontes, c'est-à-dire d'avoir plus d'un haut fourneau), et surtout la différence de capacité des deux appareils, cornue et four, ne laisseraient subsister certains des avantages théoriques que dans le cas d'une très grande usine et limitent la portée de ce perfectionnement. Ce système est appliqué à Witkowitz (Autriche) et y donne, paraît-il, des résultats satisfaisants.

Ayant passé en revue les différents systèmes de fours, calculé les dimensions à donner aux carnaux, décrit les installations mécaniques, l'auteur s'occupe des diverses espèces de générateurs, des combustibles, et en se basant sur des recherches antérieures, rapportées par lui en 1891, il établit comme suit le bilan de la chaleur apportée dans le four par les gaz :

Chaleur utilisée pour fondre et chauffer la charge.	17.2 %
Perte par combustion incomplète.....	4.1
Perte par la cheminée.....	14.6
Rayonnement (par différence).....	64.1
	100.0

Enfin il arrive à l'étude des procédés acide et basique. C'est la

partie que nous nous proposons de faire connaître avec quelque détail.

PROCÉDÉ ACIDE.

On entend, par là, l'opération qui consiste à transformer en acier, par l'action de la flamme, avec ou sans l'aide de minerai et après addition d'un carburant convenable, une charge de fonte ou un mélange de fonte et de métal peu carburé, sur une sôle en sable siliceux.

La sôle ne doit remplir aucune fonction chimique. Cependant, quoique dans un bon travail, les changements du bain ne doivent être amenés que par les actions réciproques de la charge, de la flamme et du minerai, à l'usage la sôle se ronge, et on peut la considérer comme une sorte de régulateur servant à maintenir la silice de la scorie entre certaines limites.

Charge. — Elle peut consister en fonte seule ou en un mélange variable de fonte et de riblons. Le soufre et le phosphore n'étant pas éliminés, la charge n'en doit renfermer que la quantité admissible dans l'acier.

Les teneurs en silicium, manganèse et carbone ne sont pas aussi limitées; toutefois elles influent sur le mode de travail. Si, pour faire de l'acier doux, on met trop de riblons et peu de fonte, il peut arriver qu'après fusion, le bain ne contienne plus ni Si, ni Mn, ni C; alors la masse devient visqueuse, s'oxyde facilement en scorifiant la sôle, et le seul remède est une addition de fonte qu'il eût été préférable de faire au début.

Les poids relatifs des diverses fontes et des fers à mélanger, pour obtenir un certain rendement dans un même reverbère dépendent de la nature des gaz; de la manière de disposer la charge (on s'arrangera pour que la fonte, en se liquéfiant, recouvre les riblons plus longs à fondre); de la durée de la fusion; de la dimension des riblons (trop menus, ils favorisent l'oxydation); des poids de Si, Mn et C dans la fonte et les riblons. Pour ce dernier point, on s'arrange de façon à ce que les mélanges formés exigent le même poids d'oxygène pour brûler ces corps. Il faut, en outre, tenir compte du déchet en fer oxydé, chiffre que le fondeur pourra évaluer après une certaine pratique.

Chimie générale du procédé. — Le travail consiste surtout en une oxydation des éléments Si, Mn et C; mais il ne faut pas que cette combustion s'effectue par l'action directe de la flamme sur le bain, car il se formerait trop d'oxyde de fer, la sôle se dégraderait; de plus, le métal se refroidirait. On devra donc s'arranger

de façon à fournir des matériaux capables de constituer une couverture suffisante de scorie. En pratique, néanmoins, il se formera toujours une certaine quantité d'oxyde de fer ; mais il faut l'envisager comme un agent spécial, concourant avec les métalloïdes présents à protéger la grande masse de métal, qui ne sera attaquée qu'après combustion des éléments Si, Mn et C.

Après la fusion de la charge et la formation d'une quantité adéquate de scorie, l'usure de la sole, l'addition de minerai et la tendance vers une composition déterminée amèneront une légère augmentation de poids de cette scorie.

Pendant le travail, l'oxygène de la flamme brûle les éléments oxydables par transmission à travers la scorie, en partie par oxydations et réductions successives des silicates ferreux ou des petits globules de fer projetés par le dégagement de l'oxyde de carbone formé. La combustion de Si et Mn s'effectue très lentement de la sorte ; on la hâte en y ajoutant du minerai par doses successives ou même en soufflant de l'air. Ce dernier artifice a été employé avec quelque succès ; mais l'usure de la sole et les pertes en fer y ont fait renoncer. Il faut beaucoup d'air pour une économie de temps appréciable ; l'addition de 1 tonne de Fe_2O_3 équivaut à plus de 1,100 mètres cubes d'air.

Une fois la silice saturée, tout l'oxyde de fer du minerai réagit sur les éléments réducteurs du bain, en donnant du fer métallique.

Recherches quantitatives. — La mise en équation des réactions est très difficile, car après chaque coulée il reste dans le four une certaine quantité de scorie qui se mélange à celle de la charge suivante. On peut cependant serrer de très près la vérité en opérant comme suit : on prend une série d'opérations régulières, faites dans les mêmes conditions générales, travaillées par les mêmes équipes. Tous les éléments sont pesés et analysés ; l'usure de la sole est appréciée à l'aide du poids du sable employé pour la réparer. En retranchant de la scorie recueillie après l'opération l'oxyde de manganèse du carburant et le sable du trou de coulée et de l'avant-creuset, on a le poids correspondant de scorie dans le four. De l'analyse de cette dernière, on déduit la valeur des divers constituants et particulièrement du manganèse, dont on connaît le poids total présent durant toute l'opération, si le minerai ajouté n'en contenait pas. Comme on sait déterminer à chaque instant les teneurs en manganèse du métal et de la scorie et calculer le poids du bain pour chaque période, on a tous les facteurs nécessaires pour fixer le poids et les éléments de la scorie à un instant quelconque.

M. Campbell donne les résultats de ce travail pour deux groupes : l'un de 19 charges de 26 tonnes, fondues au gaz de houille; l'autre de 6 charges de 26 tonnes, fondues au gaz d'huile. Ces cas particuliers étudiés montrent que, pour le premier groupe, 74,6 0/0, et pour le second, 78,8 0/0 de l'oxydation totale ont été effectués pendant la période de fusion, et le reste après adjonction de minerai.

Le gaz d'huile, plus oxydant, permet une charge plus riche en fonte et exige moins de minerai. Comme corollaire, l'augmentation de silice, due à la combustion d'un poids supérieur de Si et à l'usure accrue de la sole, effet d'une flamme plus oxydante, demande pour sa saturation une quantité proportionnelle de bases, car dans les deux cas $\text{FeO} + \text{MnO}$ est constant, et égale à 46 0/0. Or MnO étant limité, c'est FeO qui entre en jeu; ainsi, dans le groupe I, la scorie finale renferme 400 kilogrammes de fer, et, dans le groupe II, 665 kilogrammes.

Additions de minerai. — On a dit déjà que lorsque la scorie a acquis une composition moyenne convenable, tout l'oxyde de fer en excès reste libre et agit comme comburant sur le bain, avec production de fer métallique. Donc si, toutes choses égales d'ailleurs, on met les mêmes poids de minerai dans des charges consécutives, la quantité et la proportion d'oxyde réduit seront toujours les mêmes; mais si le poids ajouté est variable, il n'en sera plus ainsi. Chaque unité de minerai apporte une certaine proportion de silice, accrue par l'érosion continuelle de la sole, et dont la saturation consomme de l'oxyde de fer. L'excédent de cet oxyde sera réduit tant que le bain contiendra Si, Mn et C en quantités appréciables. Il est donc à prévoir que non seulement le poids intrinsèque, mais encore la proportion relative d'oxyde réduit augmentera avec le minerai. Pour s'en assurer, on a fait des recherches sur cinq groupes, comprenant chacun de deux à cinq opérations :

PÉRIODES.	POIDS de FeO dans minerai ajouté.	POIDS de FeO réduit.	POUR 100 de FeO réduit.	FeO ajouté dans la scorie.	SCORIE.	
					SiO ² .	FeO + MnO
I.....	kg 0	kg »	»	»	49.32	47.53
II.....	101	26,3	26	74,7	49.18	48.26
III.....	302	157,0	52	143,0	48.79	48.68
IV.....	532	360,0	65	192,0	51.79	46.94
V.....	681	532,0	79	149,0	50.29	46.72

La proportion de FeO réduit augmente bien avec le poids de minerai; V présente une anomalie, mais il faut tenir compte de la difficulté de telles recherches. En tous cas, la généralité du principe énoncé, à savoir que la scorie n'absorbe pas indéfiniment les bases, mais que, à un moment donné, l'oxyde ajouté agit comme s'il était libre, se trouve confirmée.

Afin de mieux préciser, on a choisi quatre opérations, dans chacune desquelles on a ajouté en trois portions égales 880 kilogrammes de minerai. Les produits ont été analysés après fusion, avant addition de minerai; puis après chaque addition. Le tableau ci-dessous a été dressé avec les moyennes :

Poids moyen d'acier par opération : 23744 kilogrammes.

PÉRIODES.	FeO dans minerai ajouté.	Poids de scorie.	Accroissement de poids - scorie.	SCORIE.		FeO en poids dans scorie.	Accroissement FeO dans scorie.	FeO réduit.	FeO total 0/0 réduit.
				SiO_2 .	$\text{FeO} + \text{MnO}$.				
I.....	kg 0,0	kg 1201	»	51.90	44.54	kg 322	»	kg	»
II.....	183,7	1341	140	51.98	44.04	363	43	140,5	»
III.....	183,7	1438	97	52.77	43.21	389	24	159,7	»
IV.....	183,7	1566	128	52.75	43.38	450	61	122,7	76.7

La troisième période a montré la plus forte réduction, et la quatrième la plus faible, la scorie n'est pas cependant devenue plus basique.

Transformations du métal. — On a vu plus haut, qu'au gaz de houille, 74,6 0/0, et au gaz d'huile, 78,8 0/0 de l'oxydation avaient été effectués pendant la fusion de la charge. Ces chiffres sont évidemment empiriques et applicables uniquement aux cas spéciaux traités; leur valeur absolue ne dépend en réalité que de la teneur en matières oxydables, et on peut poser en fait que la composition du métal, après fusion, dépendra essentiellement de leur quantité dans les charges. Envisageant toutes les charges au gaz de houille citées jusqu'ici, et dans lesquelles, à l'origine : $\text{Si} = 0,40$; $\text{Mn} = 0,90$; $\text{C} = 0,95$, on a, après fusion : $\text{Si} = 0,10$ à $0,13$; $\text{Mn} = 0,02$ à $0,19$; $\text{C} = 0,32$ à $0,64$; et, à la fin de l'opération : $\text{Si} = 0,01$ à $0,06$; $\text{Mn} = 0,02$ à $0,10$; $\text{C} = 0,08$. Il y a donc tendance vers l'élimination presque complète de Si et Mn pendant la période de fusion; le carbone étant protégé par leur plus grande

affinité pour l'oxygène. Cependant si ces deux corps sont en quantité trop grande, par rapport à l'oxygène absorbé pendant la fusion, l'excédent se retrouvera dans le métal et sera presque entièrement brûlé par le minerai avant que le carbone ne soit attaqué.

Le poids de minerai à ajouter n'est donc pas directement proportionnel au carbone du métal. D'autre part, la flamme agit continuellement et permettrait même à la rigueur de s'en passer.

Dans un bain à haute température, le minerai se dissolvant rapidement ne laissera que peu à faire à la flamme ; dans un bain plus froid, on n'en ajoutera qu'une faible dose, et on utilisera l'oxygène des gaz. Il n'est donc pas possible de poser de règle générale. En gros, on admet que dans un four de 26 tonnes, et des teneurs normales en Mn et Si, avec 1 0/0 de carbone, on emploie 880 kilogrammes de minerai en trois fractions, dont la première réduit le carbone à 0,80 ; la seconde à 0,40 et la troisième à 0,08.

Dans du fer à température très élevée, les dernières traces de Si ne s'oxydent pas, et on en profite au Bessemer pour obtenir de l'acier à 1 0/0 de Si. Sur sole, la combustion du Si est très lente, il est vrai, quand on n'ajoute pas de minerai ; mais, sous sa couverture de scorie, le métal ne peut s'échauffer comme dans la cornue ; d'autre part, l'addition de minerai refroidit la masse, ce qui facilite encore l'élimination du métalloïde. Le réverbère ne peut donc concourir avec le convertisseur pour l'obtention d'un métal très silicieux. Cependant, en maintenant la charge à haute température et avec une scorie riche en silice, on peut amener une réduction partielle de la silice de la sole par le carbone et fabriquer un acier sensiblement silicieux.

Pour ce qui est du phosphore, tout démontre que chaque atome de la matière brute passe dans l'acier. Avec le soufre, on ne peut être aussi affirmatif, il est possible qu'il s'en volatilise quelque peu pendant la fusion ; mais, d'un autre côté, il y a absorption partielle du soufre des gaz et du minerai. Des recherches quantitatives ne seraient applicables qu'aux cas particuliers envisagés.

PROCÉDÉ BASIQUE

Le but est de fondre de la fonte, ou un mélange de fonte et de métal peu carburé, sur une sole en dolomie, chaux ou autre matière basique ou neutre, et d'en faire de l'acier, en présence d'une scorie basique stable, par l'action de la flamme, à l'aide d'additions de bases, avec ou sans minerai et en mettant des carburants convenables.

La scorie étant l'agent actif, la sole doit résister à son action, ou au moins l'usure de celle-ci ne doit pas affecter sérieusement sa composition. On a expérimenté des soles en carbone, en bauxite, en fer chromé, magnésie, chaux, dolomie. Cette dernière, calcinée, broyée et mélangée avec du goudron, a donné le plus de satisfaction au point de vue économique.

Quant aux parois et aux voûtes, il suffit de les édifier en briques de silice, en les séparant des parties actives par un cordon de matière neutre.

Charge. — Les inconvénients d'une faible proportion de fonte sont les mêmes que dans le procédé acide. On peut même ici augmenter le poids relatif du métal carburé, étant donné qu'il y a moins d'objections à introduire et à fondre du minerai en même temps que la charge. L'oxydation, pendant la fusion, sera ainsi accélérée; il importe cependant de ne pas l'exagérer, car l'effervescence produite par un dégagement trop fort d'oxyde de carbone causerait un refroidissement sensible.

Le choix des matériaux est moins limité aussi, sous le rapport du soufre et du phosphore, car on peut les éliminer en partie. Mais chaque unité de ces corps exigera un certain poids de bases en sus de ce que demanderont le silicium et le sable des lingots de fonte. Ces additions basiques sont une source de dépenses et de travail; la durée de l'opération s'accroît et le rendement du four s'amointrit.

Les bases ajoutées doivent être irréductibles pour éviter des scories exclusivement ferrugineuses et la scorification de la sole; l'oxyde de calcium à l'état de chaux vive ou de calcaire sera donc utilisable. Si l'on emploie le calcaire, CO_2 , en se dégageant, agit comme oxydant sur Si, Mn, C et Fe, ce qui est avantageux; mais, en même temps, cette décomposition du calcaire absorbe de la chaleur et retarde la fusion; de plus, le passage de l'acide carbonique à travers la masse et sa réaction sur le carbone créent un bouillonnement pouvant entraîner le métal hors du four et amener la scorie en contact avec les parois siliceuses. Avec la chaux vive, il n'y a ni absorption de chaleur, ni gaz dégagé. La sole basique permettant de charger directement le minerai avec le métal, parce que l'oxyde de fer ne trouve pas, comme sur sole acide, assez de silice pour le retenir, cet oxyde du minerai brûle Si, Mn et C. L'oxyde de carbone formé cause moins d'effervescence qu'avec le calcaire (1 seul volume de CO, pour 1 de C, brûlé avec Fe_2O_3 , au lieu de 2 volumes avec CO_2); en outre, au point de vue thermique, l'oxyde de fer dégage de la chaleur, au lieu que CO_2 en

absorbe; enfin, son pouvoir oxydant est presque double de celui du calcaire, et on obtient du fer métallique.

Il importe toutefois de remarquer que le brassage plus vigoureux causé par le calcaire et la durée plus longue de la période de fusion augmentent l'oxydation, et réduisent un peu la supériorité du minerai. L'élévation de prix de la chaux vive fait intervenir aussi les considérations pécuniaires.

Comme on introduit toujours au moins une fraction des bases simultanément avec les métaux, on en place une partie de façon à protéger la sôle contre la silice, le reste étant mélangé à la charge, mais sans toucher le fond, pour éviter les dépôts. Il n'y a pas d'avantage, en général, à fractionner le poids de chaux nécessaire.

Le minerai, mis au début, doit être environné de métal pour faciliter les réactions.

Le calcul des proportions relatives des diverses fontes et des riblons, pour un résultat désiré, se fait comme pour le procédé acide, mais en y adjoignant le facteur de transformation du phosphore en P_2O_5 .

Chimie générale du procédé. — C'est une oxydation, mais la formation d'oxyde de fer est moins importante ici. La silice, provenant de la fonte, et par cela même limitée, se combine avec les bases ajoutées et ne semble pas nécessiter la combustion du fer pour se saturer.

Malgré cela, la scorie basique contient toujours de l'oxyde ferreux absorbé par suite de sa tendance à acquérir un degré supérieur de fluidité. En revanche, la chaux augmentant, l'oxyde de fer diminue, en vertu de cette autre circonstance que le poids de silice demeurant constant, la capacité de retenir FeO diminue à mesure que le poids des bases s'accroît, et les facultés réductrices des métalloïdes du bain peuvent alors s'exercer.

L'oxyde de manganèse satisfaisant aux deux conditions : fluidité et basicité, rend l'oxyde de fer moins nécessaire qu'avec la chaux seule. La quantité et la nature des additions basiques sont donc déterminées par les deux buts à atteindre : fluidité suffisante pour rendre la scorie maniable; basicité telle qu'elle ne ronge pas la sôle.

En gros, SiO_2 ne doit pas descendre au-dessous de 10 0/0, ni $CaO + MgO$ dépasser 55 0/0, dans la scorie finale. Ayant fourni les matières en proportions convenables, la scorie contiendra, combinés avec la silice, toute la chaux qui ne s'est pas collée sur la sôle, presque tout le manganèse et un certain poids d'oxyde de fer, dépendant des éléments cités. Le phosphore sera transformé

en phosphate de chaux, et l'on sera autorisé à dire également que toute addition postérieure de minerai peut être considérée comme autant d'oxyde de fer libre de réagir sur les corps réducteurs du bain.

On a cherché, pour diminuer la consommation de chaux, à enlever la scorie, de suite après la fusion et avant saturation de la silice ; mais le travail est pénible, on risque d'avoir un fort déchet et de dégrader la sole.

La méthode opposée, consistant à fabriquer une scorie très calcaire pendant la fusion, et à l'extraire immédiatement après, lorsqu'elle est très chargée en phosphate, présente comme inconvénient la viscosité de cette scorie. Il est préférable (à moins qu'on n'ait de très mauvais fers et beaucoup de résidus) de composer une bonne scorie dès le début, et de la garder dans le four jusqu'à la fin.

Recherches quantitatives générales. — Les poids de scorie ont été calculés comme dans le procédé acide, avec une plus grande complication cependant, à cause des dépôts de chaux sur la sole, de la moindre fluidité des scories, qui rend difficile une prise d'échantillon, etc.

M. Campbell donne les résultats de 17 opérations (sole en domie) faites avec de la chaux ; le minerai n'étant incorporé qu'après fusion de la charge. Les métaux et scories ont été analysés : A, après fusion ; B, entre deux additions de minerai ; C, avant de recarburer ; D, après vidange de l'avant-creuset.

On a traité en tout, fonte et riblons : 109,834 kilogrammes.

Minerai ajouté, 1,244 kilogrammes (2/3 entre A et B, 1/3 entre B et C) ; FeO, 88.38 0/0.

Chaux totale, 4,630 kilogrammes ; CaO + Mg = 81 0/0.

Carburant, spiegel et ferro, 2,894 kilogrammes ; Mn moyen, 28,8 0/0.

PÉRIODES.	MÉTAL.				SCORIE.						
	C.	Si.	Mn.	P.	Poids.	SiO ² .	MnO.	CaO.	MgO.	FeO.	P ₂ O ₅ .
					kg						
Avant fus..	2.05	0.41	0.84	0.20	»	»	»	»	»	»	»
A	0.71	0.06	0.33	0.048	7932	19.21	11.12	42.16	6.64	13.68	5.139
B	0.34	0.01	0.25	0.022	7711	16.37	10.36	42.78	7.87	16.29	4.848
C	0.12	0.01	0.22	0.013	11919	15.08	9.01	42.16	8.45	20.34	3.850
D	0.16	0.01	0.49	0.018	13974	15.75	14.11	39.05	10.40	16.65	2.961

On voit aussi que 73 0/0 de l'oxydation totale ont eu lieu pendant la fusion.

Le détail des opérations montre que de A à C, la scorie s'est incorporée un peu plus d'oxyde de fer que n'en a apporté le minerai. Il semblerait donc, au premier abord, que si l'oxygène ($\text{Fe}^2\text{O}^3 - 2\text{FeO}$) a rempli son rôle, le fer lui-même a été sans utilité, et même ajouté en pure perte. Cette idée ne serait pas juste, car la scorie devient d'autant plus stable que sa teneur en acide phosphorique diminue; il faut donc déjà s'attendre, de ce chef, à une tendance vers l'absorption de bases pour diluer ce corps. En même temps, pour devenir plus fluide elle est avide d'oxyde de fer qu'elle retiendra énergiquement ou laissera réduire en partie par le silicium et le carbone, suivant qu'elle sera en présence de plus ou moins de chaux. Enfin, pour conserver des matières maniables et assez fluides, l'intérêt du fondeur ne sera pas d'extraire tout FeO des résidus.

La scorie dépendra donc à la fois et des relations internes de ses éléments et des opérations du fondeur; il s'ensuit que sa composition, pour un travail bien surveillé, ne sera susceptible de varier qu'entre des limites rapprochées.

Une preuve à l'appui de cette déduction est fournie par une série de 27 charges, de 15 tonnes chacune, faites avec des matières médiocres. On écumait de suite après fusion, et à la fin de l'opération il fallait ajouter de la chaux, pour s'emparer de SiO^2 et P^2O^5 . Cette addition n'était réglée que par l'apparence des produits. Malgré cette incorporation de bases, entre fusion et coulée, les scories des deux périodes présentent une uniformité remarquable :

SCORIE.	SiO^2 .	P^2O^5 .	CaO.	FeO.
Après fusion.....	14.35	15.53	45.07	9.00
Avant coulée.....	12.40	13.73	45.40	12.60

Elimination du phosphore. — M. Campbell a cherché en comparant les analyses d'un grand nombre d'opérations à se rendre compte des circonstances qui influent sur ce travail. Il est évident que toutes autres conditions favorables remplies, l'élimination de P croîtra avec l'oxydation. Le minerai chargé avec le métal est sous ce rapport un des facteurs les plus actifs, et son action sera en raison inverse du poids de carbone à brûler. Quant à la chaux, sa présence en quantité suffisante est indispensable pendant la fusion, pour retenir tout l'acide phosphorique formé et éviter sa réduction.

D'autre part, les avantages d'une certaine teneur en carbone après fusion, et la nécessité d'une scorie calcaire imposent des limites aux actions oxydantes. Aussi n'est-il pas possible d'établir des lois générales de déphosphoration. On a rassemblé les moyennes de 5 tableaux donnés par l'auteur, et ayant trait à la période de fusion :

	MÉTAL.				SCORIE APRÈS FUSION.	
	P initial 0/0.	P après fusion.	Élimination 0/0.	C après fusion.	SiO ² .	FeO.
I.....	2.49	0.741	70	0.59	11.96	8.61
II.....	1.36	0.594	57	0.60	14.90	indéterminé
III.....	0.55	0.274	50	1.00	30.73	10.71
IV.....	0.55	0.402	27	1.48	34.22	10.95
	0.19	0.023	88	0.37	15.55	19.06
	0.19	0.072	62	0.78	19.96	12.96

Les groupes III et IV donnent, par leurs teneurs respectives en carbone, une idée de l'influence de l'oxydation pendant la fusion; les scories indiquent, pour le moins, la nature du milieu où s'accomplissent les réactions.

Toutefois, pour le métallurgiste, le point intéressant est surtout la déphosphoration moyenne totale. 310 opérations, où la scorie n'a pas été écumée avant la coulée, et réparties en quatre groupes, d'après les teneurs initiales en P (3 0/0, 1.35 0/0, 0.19 0/0, 0.10 0/0) permettent de résumer les moyennes dans l'ordre ci-dessous :

NOMBRE d'opérations.	MÉTAL.			SCORIE AVANT COULÉE.		
	P initial 0/0.	P dans l'acier	Élimination 0/0.	SiO ² .	FeO.	P ² O ⁵ .
2	3.00	0.049	96.4	11.53	7.02	15.53
9		0.053	95.7	10.26	17.65	12.99
10	1.35	0.095	93.0	11.50	15.57	12.12
27		0.012	93.7	15.04	21.02	
22		0.017	91.1	15.55	21.01	
24	0.19	0.021	88.9	16.86	17.57	
25		0.042	77.9	19.84	13.21	
45		0.010	90.0	17.04	20.83	
53		0.014	86.0	18.69	18.09	
47	0.10	0.018	82.0	18.38	17.87	
46		0.034	66.0	22.21	12.73	

L'examen détaillé permet de constater que dans chaque tableau les faibles teneurs en SiO_2 accompagnent les teneurs élevées en FeO , et réciproquement. De plus, en ordonnant, dans chaque relevé, les scories d'après leurs teneurs croissantes en SiO_2 , on voit clairement, à une ou deux exceptions près, que pour une proportion déterminée initiale de P, la somme des teneurs $\text{SiO}_2 + \text{FeO}$ 0/0 est constante. Ainsi, quand P est élevé, $\text{SiO}_2 + \text{FeO} = 27,5$ 0/0, avec P moyen, on a 35 0/0, pour P faible, $\text{SiO}_2 + \text{FeO} = 36$ à 37 0/0.

Du moment que, toutes choses égales d'ailleurs, une forte quantité de FeO , combiné et non dilué, accompagne un faible poids de SiO_2 , c'est évidemment en vertu d'une action chimique; comme de plus la somme des deux oxydes est constante, chacun d'eux remplit nécessairement une certaine fonction de l'autre. L'auteur pense que ce rôle commun est la tendance à la fluidité. Avec beaucoup de chaux, SiO_2 diminue; la scorie s'emparera d'assez de FeO pour la rendre fluide; si, au contraire, on a moins de chaux, SiO_2 sera plus élevé, et l'incorporation de FeO sera moins utile.

Les recherches faites jusqu'ici prouvent qu'une faible teneur en SiO_2 est accompagnée d'une élimination satisfaisante du phosphore et d'une teneur élevée en FeO , d'où l'hypothèse :

Beaucoup d'oxyde de fer, bonne déphosphoration. Comme vérification, les résultats acquis pour des charges à 0,19 et 0,10 0/0 de P ont été inscrits, en mettant en regard les scories de même teneur en silice, donc de même basicité, mais dans lesquelles FeO est différent, avec les poids correspondants de phosphore, dans l'acier.

De 19 éléments de comparaison obtenus ainsi, 17 montrent une scorie plus riche en FeO , pour un acier moins chargé en phosphore, et un excès moyen de 1.88 0/0 FeO amène une différence moyenne de 0,12 0/0 de P, dans l'acier. Il semble donc certain, toutes choses égales d'ailleurs, qu'une scorie moins siliceuse signifie une meilleure déphosphoration, et que pour une teneur déterminée en silice, l'oxyde FeO est un agent important de succès. On ne saurait décider encore si son action est imputable à son pouvoir oxydant ou à sa faculté de rendre la scorie moins réfractaire.

On ne peut guère préciser davantage; tout ce qu'on est autorisé à dire de plus, c'est que la teneur critique de la scorie en silice et son pouvoir absorbant envers P_2O_5 à cette teneur varient, pour chaque combinaison des autres éléments, avec l'intensité des conditions réductrices et la durée du travail.

Comme exemple de scories finales, qui ont été obtenues, on peut citer :

SiO_2 .	P_2O_5 .	FeO .	$\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$.
20.72	6.36	16.20	27.08
19.04	8.24	20.16	27.28
12.40	13.73	12.60	26.13

La dernière colonne paraît indiquer que le contenu d'acide donne la mesure du pouvoir absorbant. En pratique, la scorie est rarement saturée de P_2O_5 , à cause de l'excès de chaux destiné à empêcher l'érosion de la sole.

Avec un bain très carburé, l'oxydation du phosphore, s'il n'est pas très abondant, peut se trouver retardée jusqu'à la fin de l'opération ; son élimination deviendra même très douteuse, si sa teneur est minime.

Enfin, en comparant les poids de P de la charge et des produits, M. Campbell a trouvé souvent un déficit qu'il n'osait pas d'abord attribuer à une volatilisation.

Les travaux de M. Wedding, annonçant qu'au Bessemer avec du métal très chaud il y a volatilisation de 30 à 40 0/0 du phosphore contenu, le confirment actuellement dans ces vues ; mais il a soin d'affirmer que ce phénomène ne saurait être adopté comme base d'un système de purification par la chaleur seule.

L'acide P_2O_5 est indubitablement à l'état de phosphate de chaux dans la scorie, mais M. Campbell n'émet aucune opinion quant à la composition de ce phosphate.

M. Hilgenstock, à Hoerde, lui avait assigné, dans le procédé Thomas, la formule quadribasique.

Si dans les analyses de scorie, on tenait compte du poids de chaux retenu par P_2O_5 , il se pourrait qu'à l'aide des nombreux documents rassemblés, on arrivât à limiter encore plus étroitement les conditions de la déphosphoration.

Élimination du soufre. — Pour les raisons exposées, le four basique exige des fontes peu siliceuses et partant plus exposées à être sulfureuses.

Il est donc fort important de pouvoir les purifier.

Jusqu'à présent les conditions de ce travail sont encore obscures, et M. Stead, résumant en dernier lieu (*Iron and Steel Inst.*, 1892) les connaissances acquises, a posé les principes suivants :

1° Le manganèse ajouté au métal peut, en s'en séparant, entraîner du soufre ;

2° Le manganèse réduit dans la scorie pendant la déphosphoration élimine du soufre ;

3° La scorie calcaire, en contact avec la surface supérieure du bain carburé, peut absorber du soufre ;

4° Une portion du manganèse du carburant se sépare sûrement du métal et peut absorber du soufre.

L'auteur a cherché à éclaircir quelques-uns de ces points, en procédant dans l'ordre ci-après indiqué :

Elimination du soufre : A. Par l'action de Mn métallique ;

B. Dans les conditions ordinaires du travail, pour une teneur initiale en S, inférieure à 0.10 0/0 ;

C. Dans des conditions spéciales ; avec des teneurs initiales supérieures à 0.10 0/0.

A. — Le reverbère reçoit sept charges fondues de métal besse-mérisé et en partie décarburé — peu sulfuré (0.05 à 0.07 0/0). — Le soufre est dosé avant l'addition du carburant et dans l'acier fini. Pour une charge, la diminution due au carburant est de 0.02 ; pour quatre charges, de 0.01 ; les deux autres charges donnent, au contraire, un accroissement de 0.01. La désulfuration précédant la recarburation, avait été forte pour ces deux derniers cas. On a cherché s'il y avait eu rephosphoration correspondante, ou si les poids de Mn brûlé avaient une influence, mais on n'a pu découvrir aucune relation.

Une série de seize charges (15 tenant de 0.20 à 0.28 0/0 S ; une à 0.43 0/0 S) fondues dans le four même, montre que l'alliage manganésé amène pour douze d'entre elles une diminution de 0.000 à 0.048 0/0 de S, et pour quatre un enrichissement. Les poids de Mn oxydé et de P réduit, non plus que les scories (0.17 à 0.56 S), ne permettent de voir aucun lien.

Enfin, dans deux charges, avec respectivement 0.036 et 0.092 0/0 de S, on mit du spiegel à 20 0/0 de Mn, qu'on laissa brûler en partie. La combustion de 0.10 0/0 de Mn, du poids de la charge, amena dans la première une réduction de 0.001 de S, tandis que 0.01 0/0 de Mn dans la seconde, le fit décroître de 0.01 0/0.

La recarburation postérieure diminua le S dans les deux bains, mais sans paraître avoir été affectée par le premier spiegel.

Il semble donc à l'auteur loisible de dire :

1° Il n'est pas certain qu'une désulfuration s'opère pendant la recarburation, mais on a des probabilités de réduire S de 0.01 0/0 ;

2° Une scorie sulfureuse, due à une teneur initiale élevée du métal, n'intervient pas nécessairement, mais dans certaines conditions elle peut agir dans un sens défavorable ;

3° La désulfuration pendant la recarburation ne semble pas dé-

pendre du poids de Mn brûlé ou d'une composition particulière de la scorie, mais d'un facteur encore ignoré.

B. — Les résultats de trente-huit opérations faites avec addition de minerai non manganésifère, se classent ainsi :

Élimination de la charge fondue à l'acier fini.	Nombre d'opérations.
0,05 0/0	1
0,04	4
0,03	5
0,02	11
0,01	8
0,00	9
	21
	17

Les scories de plusieurs opérations prouvent que ni SiO_2 , ni FeO ne jouent de rôle important. MnO a varié de 2 à 4 0/0.

D'où : Dans les conditions ordinaires, et avec une teneur en $\text{S} < 0.10$ 0/0, le soufre est généralement réduit de 0.02 0/0, mais il peut arriver qu'il n'y ait aucune élimination.

C. — Nous donnons ici un tableau de seize opérations. Ce sont les mêmes que celles qui ont servi à étudier l'action du manganèse. On ajoutait à la charge une partie du minerai manganésifère employé (excepté pour le n° 1652). Aussitôt après la fusion, on décantait une partie de la scorie, puis on mettait un nouveau poids de chaux, supposé nécessaire, et le reste du minerai.

numéro de la charge.	MÉTAL.					
	S initial.	S après fusion.	S éliminé pendant fu- sion 0/0 de S initial.	S avant carburation.	S après coulée.	S éliminé entre fusion et carbura- tion 0/0 du S res- tant après fusion.
1546	0.43	0.28	34	0.15	0.120	46
1555	0.28	0.21	21	0.09	0.086	59
1564	0.28	0.10	64	0.10	0.089	00
1567	0.28	0.18	35	0.10	0.062	44
1569	0.28	0.19	32	0.11	0.089	42
1606	0.28	0.19	32	0.12	0.100	37
1608	0.28	0.17	39	0.04	0.095	76
1611	0.20	0.14	30	0.07	0.054	50
1626	0.20	0.11	40	0.10	0.056	9
1628	0.20	0.16	20	0.08	0.052	50
1630	0.20	0.09	55	0.07	0.062	22
1644	0.20	0.05	75	0.05	0.071	+
1646	0.20	0.15	25	0.09	0.107	40
1648	0.20	0.14	29	0.09	0.090	35
1650	0.20	0.14	30	0.07	0.022	50
1652	0.20	0.17	15	0.08	0.097	52

Les scories ont été analysées après la fusion, puis avant la carburation. On ne peut trouver aucun rapport entre leur teneur en S et celle du bain. Cependant, en ordonnant les analyses finales, d'après la progression en soufre, il semble qu'en gros, les plus faibles teneurs en SiO_2 correspondent aux plus fortes en S. Les extrêmes sont :

SiO_2 .	S.
10.45	0.58
12.73	0.61
17.97	0.26
19.18	0.33

Les seules déductions à en tirer sont :

1° Dans des conditions convenables, une teneur initiale de 0.20 à 0.30 de S, est réduite considérablement pendant la fusion et l'addition de minerai, de sorte que l'acier tiendra moins de 0.10 0/0 ;

2° La loi de décroissance de S ne dépend pas de l'équation de la scorie sous sa forme habituelle, mais d'une autre réaction ;

3° Une réduction de SiO_2 , dans la scorie, correspond à une absorption supérieure de S, les autres facteurs restant invariables.

Ce qui précède permet d'apprécier approximativement l'effet de l'oxyde de manganèse du minerai. D'après le registre des consommations, on trouve que la charge n° 1652, qui n'a pas reçu de minerai manganésifère pendant la fusion, a subi la moindre élimination de soufre, et que la réduction de S a été la plus sensible pour les charges qui ont reçu le maximum de manganèse oxydé (n° 1546, 1555, 1650). L'oxyde est sans doute réduit à l'état métallique par Si et C, et se sulfure, puis il est probable qu'exposé à la flamme et au contact oxydant de la scorie, il se décompose en brûlant, avec volatilisation partielle du soufre. La formation simultanée de sulfure de calcium est aussi possible.

Cette volatilisation partielle est révélée par le calcul du soufre dans les produits, et trois opérations, dans des conditions plutôt défavorables à cette action, ont donné à l'auteur un déficit de 36 à 40 0/0 de S.

On peut résumer ainsi les conclusions de cette étude :

1° Dans certaines conditions, peu connues encore, la teneur

en S n'est pas réduite, quoique le milieu soit suffisamment basique, pour enlever le phosphore ;

2° Dans d'autres circonstances similaires, S peut s'éliminer en présence d'une simple scorie calcaire ;

3° Lorsque S est inférieur à 0,10 0/0, son élimination est très lente ;

4° L'addition de Mn métallique tend à enlever S, mais en petite quantité et d'une manière variable ;

5° Le minerai manganésifère tend à réduire S ;

6° Dans certaines conditions, qu'on peut obtenir régulièrement en pratique, une forte teneur (0,25 à 0,30 0/0) peut être abaissée à 0,09, simplement avec l'aide de chaux et de minerai manganésé ;

7° Les résultats quantitatifs indiquent que, dans le convertisseur et le four basique, P peut être volatilisé ; dans les deux mêmes cas, S est partiellement vaporisé après son passage dans la scorie.

Recarburation en général. — Cette période est, d'après M. Campbell, improprement nommée, car sur sôle on est maître de s'arrêter à la teneur en carbone qu'on veut, et le spiegel est ajouté pour fournir du manganèse ou du silicium ; le carbone est plutôt leur compagnon obligé.

Or, une partie de ces éléments est oxydée et passe dans la scorie. D'où provient l'oxygène ? Le bain, lorsqu'on y introduit avant recarburation une tige d'acier, bouillonne en dégageant de grands volumes d'un gaz réducteur (82 0/0 CO et 3,6 0/0 H) ; le pouvoir oxydant manifesté par le bain envers Mn et Si du spiegel n'étant pas affaibli par l'expulsion de grandes quantités de ce gaz ; on en déduit que ce doit être un oxyde de fer qui abandonne son oxygène aux éléments introduits. Le spiegel s'ajoute soit sur sôle, soit dans l'avant-creuset, et la pratique a démontré que ce second mode, malgré les apparences, fournit les aciers les plus homogènes.

Il était intéressant de se rendre compte des poids oxydés.

I. — Au four : des analyses suivies sur plus de 700 opérations, divisées en groupes de même teneur en carbone, prouvent que le manganèse brûlé augmente avec le poids ajouté et plus que proportionnellement à ce poids ; chaque degré d'accroissement de teneur dans l'acier implique un degré relatif plus élevé de spiegel dans le bain. Cela tient à deux raisons : 1° avec plus de spiegel, le mélange est plus homogène, la combustion plus complète ; 2° la durée de la dissolution de l'alliage augmentant, les parties fondues les premières sont plus longtemps soumises à l'action de la flamme et de la scorie.

Ce second point a été vérifié directement : dans 12 opérations ($C = 0,35$ à $0,45$), on ajoute 1,50 0/0 de Mn du poids de la charge, sous forme de ferro-manganèse à 80 0/0 ; puis dans 10 opérations faites par les mêmes ouvriers et avec le même stock de matières, un poids égal de Mn, mais dans un alliage à 45 0/0.

Dans le premier cas, on brûla 37,3 0/0 ; dans le second, 44 0/0 de Mn introduit.

Les expériences montrent aussi, ce qui paraît naturel, que lorsque la teneur en C du bain augmente, la perte en Mn diminue, mais dans une mesure beaucoup plus restreinte. D'autres causes, profondeur du bain, gaz combustibles, etc., modifient aussi les consommations.

II. — Dans l'avant-creuset, les déchets de Mn augmentent à peu près proportionnellement aux poids fondus.

Le carbone produit le même effet que plus haut.

Enfin on a comparé, après des additions équivalentes de Mn dans l'avant-creuset, des aciers acides et basiques n'en contenant antérieurement que des traces, et de même teneur en carbone. Les aciers basiques sont tous moins manganésés que les aciers acides.

Rephosphoration. — Durant la recarburation : au Bessemer basique, le spiegel est introduit fondu et provoque un dégagement violent de CO réducteur. Sur sole, le spiegel est généralement admis à l'état solide ; l'action est moins vive, elle reste même calme lorsqu'on le verse à l'état fondu. Il est difficile, en raison de l'antagonisme des agents, carburant et flamme oxydante, de prévoir avec quelque exactitude le résultat final. Cependant il paraît évident que la teneur en P_2O_5 de la scorie exercera une influence prédominante. Aussi a-t-on divisé les analyses de ces scories en quatre catégories, savoir :

I. P_2O_5	0 à 5 %
II. P_2O_5	5 à 10
III. P_2O_5	10 à 15
IV. P_2O_5	15 à 20

Puis, dans chaque tableau, on a choisi les échantillons les plus riches en SiO_2 , ensuite les plus chargés en FeO , et en regard on a inscrit les variations de P dans l'acier correspondant.

Ce travail a permis de faire la récapitulation suivante :

- I. $P_2O_5 < 5$ 0/0. — Pour $SiO_2 < 20$ 0/0, la rephosphoration peut ne pas excéder 0.01 et la moyenne peut être nulle.

- II. $P_2O_5 < 5$ à 10 0/0. — Si $SiO_2 < 19$ 0/0, elle peut ne pas dépasser 0.015 0/0 et la moyenne est inférieure à 0.005.
- III. $P_2O_5 < 10$ à 15 0/0. — Pour $SiO_2 < 17$ 0/0, elle peut être inférieure à 0.02 et la moyenne est de 0.005.
- IV. $P_2O_5 < 15$ à 20 0/0. — Quand $SiO_2 < 17$ 0/0, elle peut atteindre 0.2 et la moyenne arrive à 0.01 0/0.

M. Campbell termine son étude par des calculs sur les déchets en fer, utiles surtout pour le fondeur et dont nous ne parlerons pas ici.

Nous désirions principalement exposer ses vues sur les additions de minerai, la déphosphoration et la désulfuration sur sole. Cette dernière question a été très débattue, il y a peu de temps, sans qu'on soit arrivé à fixer les points en litige. Nous avons cru intéressant de faire connaître la contribution présente, consistant en faits certains et multiples, en regrettant un peu que l'auteur n'ait pas dirigé ses recherches plus longuement sur les circonstances favorisant la formation du sulfure de calcium, son oxydation et sa réduction subséquente possible.

**N° 169. — Fabrication des encres lithographiques ;
par M. A.-M. VILLON.**

Sous ce nom, nous comprenons les encres employées pour dessiner ou écrire sur la pierre. Il existe un grand nombre de formules ; nous n'indiquerons que les meilleures. Nous commencerons par celle de M. Lemer cier, imprimeur-lithographe, dont le nom est resté attaché à tous les progrès sérieux de la lithographie.

Encre de M. Lemer cier. — « La composition d'une bonne encre lithographique exige que le mélange des matières dont la spécialité est de pénétrer la pierre et de résister à l'acide, se fasse à parties égales.

« J'ai longtemps cherché entre le suif, la cire, les résines, les gommes laques et l'huile, quelle était la substance qui, en résistant le plus à l'acide pourrait donner encore à l'encre une qualité meilleure. Les extrêmes ne donnent pas de bons résultats, et ce n'est qu'en mettant de la cire, du suif, et de la gomme laque en diverses proportions, qu'on peut obtenir le produit désiré. On peut varier ces proportions, si on veut arriver à rendre cette encre plus convenable pour un usage particulier. Ainsi, en supposant qu'on veuille aciduler fortement pour mettre le dessin en relief, on augmenterait la proportion du suif ; mais, sans s'écarter de cette règle, qu'il faut que le savon soit en proportion égale avec celle de la totalité des matières non saponifiées.

« La proportion du noir est en plus du rapport que je viens d'établir ; l'encre dans laquelle on aurait mis une plus forte proportion de suif nécessiterait l'addition d'un peu de noir.

« Voici la composition et les dernières proportions auxquelles je me suis arrêté :

Cire jaune.....	4 parties.
Suif.....	3 —
Savon blanc de Marseille.....	13 —
Gomme laque.....	6 —
Noir léger.....	3 —

« *Fabrication.* — Il faut avoir une casserole en fonte ou en cuivre, munie de son couvercle, plus une cuillère et une spatule en fer. La totalité des matières ne doit remplir la casserole que jusqu'au tiers.

« On commence par faire fondre la cire et le suif ; ensuite on ajoute peu à peu le savon : il ne faut pas en mettre de nouveau, il faut attendre que le précédent soit fondu ; autrement, on s'exposerait à faire répandre la matière par-dessus les bords de la casserole. Quand le tout est fondu, on ajoute de la gomme laque par petites pincées, en agitant continuellement le mélange, et en ayant soin de n'en mettre que quand la précédente est fondue.

« Cet amalgame étant terminé, on augmente le degré de chaleur jusqu'au moment où la vapeur blanche commence à s'épaissir ; alors, on retire la casserole du feu, puis on enflamme la matière et, supposant les proportions précédentes prises au gramme, on laisse brûler pendant deux minutes au plus ; ensuite, on éteint la flamme et on attend une minute ; puis on fait l'amalgame du noir, le délayant pendant quelques minutes après lesquelles on met la casserole sur le feu en agitant continuellement la matière. On laisse cuire un quart d'heure environ, et lorsque la cuisson de l'encre est terminée on laisse refroidir un peu, et on verse cette encre sur une feuille de papier collé, que l'on a frottée d'avance avec du savon, pour faciliter l'enlèvement de l'encre de dessus le papier, lorsqu'elle est refroidie. Arrivé à ce point, on fait refondre l'encre pour mieux mélanger et raffiner la pâte, moyen bien préférable à celui du broyage, qui est très difficile attendu qu'il ne peut se faire qu'à chaud. En faisant refondre la pâte, il est essentiel de la remuer continuellement et de la maintenir à une chaleur modérée. Cette opération étant terminée, on coule l'encre sur un cadre posé sur un marbre ou sur une pierre que l'on a préalablement frottés avec du savon ; avant que l'encre ne soit entièrement refroidie, on la coupe en morceaux et on la laisse sécher parfaitement. »

Les encres suivantes se préparent de même :

I.

Savon de suif.....	93 parties.
Cire vierge.....	125 —
Suif de mouton.....	62 —
Gomme laque blonde.....	93 —
Noir de fumée.....	30 —

II.

Suif de mouton.....	20 parties.
Cire blanche.....	20 —
Gomme laque.....	20 —
Savon marbré ordinaire.....	20 —
Noir de fumée.....	6 —

III.

Savon de suif bien sec.....	30 parties.
Mastic en larmes.....	30 —
Soude en poudre.....	30 —
Gomme laque.....	150 —
Noir de fumée.....	12 —

IV.

Cire blanche.....	80 parties.
Suif.....	20 —
Savon de suif.....	40 —
Mastic en larmes.....	20 —
Térébenthine de Venise.....	10 —
Noir de fumée.....	20 —

Encre de M. Kuecht.

M. Knecht, élève de Senefelder, a proposé la formule suivante :

Cire jaune.....	400 parties.
Suif.....	300 —
Gomme laque.....	500 —
Mastic en larmes.....	100 —
Savon blanc.....	400 —
Térébenthine de Venise.....	50 —
Huile d'olive.....	50 —
Noir de fumée.....	100 —

Encre de M. Desmadryll.

Cire vierge.....	40 parties.
Mastic en larmes.....	16 —
Gomme laque.....	28 —
Savon blanc.....	22 —
Noir léger.....	9 —

Encre de MM. Chevalier et Langlumé.

Cire....	40 parties.
Suif de mouton.....	40 —
Savon.....	40 —
Gomme laque.....	30 —
Noir de fumée.....	quantité suff.

Autre formule.

Cire jaune.....	100 parties.
Suif.....	40 —
Gomme laque.....	120 —
Mastic en larmes.....	10 —
Savon blanc.....	40 —
Térébenthine.....	10 —
Huile de lin.....	10 —
Noir de fumée.....	120 —

La meilleure encre que nous ayons rencontrée avait pour composition :

Cire jaune.....	15 parties.
Suif.....	10 —
Savon blanc.....	30 —
Vaseline.....	5 —
Gomme laque.....	20 —
Mastic.....	7 —
Huile de lin cuite avec du bleu de Prusse	3 —
Noir de fumée.....	10 —

Elle se prépare absolument comme l'encre de Lemer cier.

Caractères des encres lithographiques. — L'encre lithographique doit être à la fois solide et résistante. Solide, lorsqu'après un long tirage le trait n'est nullement altéré. Résistante, lorsqu'elle préserve absolument la pierre de l'action des acides dans tous les points du trait.

M. Jaumac a étudié l'influence de chacun des éléments qui entrent dans la composition de l'encre, à propos de ces deux caractères; il est arrivé aux conclusions suivantes :

Avec excès de résine. — L'encre avec excès de résine est sèche, à cassure luisante, insoluble à froid; elle coule sur la pierre avec une facilité trop grande pour permettre aisément des travaux finis. La résistance à l'acidulation est très grande; on peut l'enlever avec l'essence avant le tirage d'un certain nombre d'épreuves, sans courir le danger de ne plus voir reparaitre les parties les

plus délicates de la planche; elle est dure, d'ailleurs, au tirage; c'est la plus mauvaise des encres.

Avec excès de cire, — Encre ferme, assez cassante lorsqu'elle est bien calcinée; elle a une odeur de cire prononcée, une pâte fine, surtout lorsqu'il y a dans l'encre une certaine quantité de mastic; elle conserve trop peu de temps sa fluidité et devient épaisse et terreuse; d'un emploi facile pendant qu'elle est fluide, le trait grasseyeux qu'elle dépose sur la pierre est terne et terreux. Cette encre est bien résistante et assez solide. A part l'inconvénient d'être obligé d'y ajouter à chaque instant de l'eau, ce n'est pas une mauvaise encre.

Avec excès de corps gras, suif et savon. — Encre molle adhérent aux doigts; elle se délaie avec facilité devient en peu de temps épaisse et visqueuse; d'un emploi facile pour certains travaux, sa résistance n'est pas très grande; en revanche, beaucoup de solidité.

Avec excès de suif. — Même caractère que la précédente, elle devient épaisse sans viscosité, d'un emploi plus difficile, peu résistante, mais solide.

Avec excès de savon. — A peu près les mêmes caractères, elle devient très gluante en s'épaississant; sa résistance est très grande, beaucoup de solidité.

Encre lithographique liquide. — On fait bouillir jusqu'à complète dissolution les matières suivantes :

Eau	2 litres.
Borax	60 gr.
Gomme laque	60 parties.
Suif.....	30 —
Cire jaune.....	40 —
Savon blanc.....	100 —
Noir d'aniline	25 —
Noir léger.....	25 —

L'encre lithographique de M. Villon a une formule analogue.

Encre pour retouches. — On la prépare comme l'encre lithographique ordinaire, avec les matières dosées comme suit :

Savon blanc	100 parties.
Suif.....	100 —
Cire jaune.....	150 —
Huile de lin.....	100 —
Noir de fumée	80 —

*Encre pour lavis et aquatinte lithographiques.**Formule d'Engelmann.*

Cire	80 parties.
Suif	30 —
Savon	60 —
Gomme laque	60 —
Noir de fumée	30 —

Formule de Jobart.

Cire	10 parties.
Saindoux	20 —
Spermaceti	30 —
Savon	10 —

Formule de Hancke.

Cire	450 parties.
Saindoux	500 —
Spermaceti	750 —
Savon	500 —
Noir de fumée	quantité suff.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

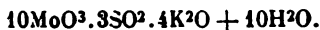
Combinaisons des molybdates et de l'acide sulfureux; E. PÉCHARD (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1441). — La solution acidulée d'un molybdate alcalin est facilement réduite par l'acide sulfureux, mais la réaction est différente si la dissolution ne contient pas un acide minéral.

Action de l'acide sulfureux sur le molybdate d'ammoniaque. — Si, dans une dissolution chaude et moyennement concentrée de molybdate ordinaire d'ammoniaque, on fait passer un courant d'acide sulfureux, ce gaz est rapidement absorbé. La liqueur, d'abord incolore, jaunit puis bleuit légèrement en devenant fortement acide. On arrête le courant de gaz quand la dissolution sent fortement l'odeur sulfureuse, et l'on voit se déposer de la liqueur bleue de petits cristaux incolores d'un sel ammoniacal. Ce sel contient un acide complexe formé par la combinaison de l'acide molybdique et de l'acide sulfureux, et a une composition qui correspond à la formule

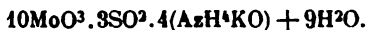


Ce sel, qu'on peut appeler le *molybdosulfite d'ammoniaque*, est cristallisé en octaèdres microscopiques agissant sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau, et, si l'on chauffe pour hâter leur dissolution, on perçoit l'odeur de l'acide sulfureux ; une partie du sel est, en effet, décomposée par la chaleur, et cette décomposition s'effectue avec le molybdosulfite solide à la température ordinaire, ce qu'on reconnaît en débouchant un flacon contenant ce sel depuis quelque temps. Une température élevée le dissocie complètement.

2° *Molybdosulfite de potassium*. — Un mélange d'acide molybdique et d'une dissolution de carbonate de potassium correspondant à la composition du bimolybdate abandonne, par refroidissement, une masse feutrée de cristaux soyeux. Si, dans cette dissolution encore chaude, on fait passer de l'acide sulfureux, elle bleuit légèrement à mesure qu'elle absorbe le gaz et abandonne par refroidissement le molybdosulfite de potassium. Ce sel se présente en beaux cristaux prismatiques, ambrés, et a une composition qui correspond à la formule



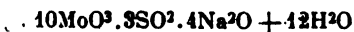
3° *Molybdosulfite double de potassium et d'ammonium*. — Ce sel s'obtient en ajoutant du bromure de potassium à une dissolution de molybdate d'ammonium saturée par l'acide sulfureux. Par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles colorées en jaune d'un sel double qui a pour formule



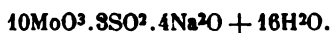
Ce sel est peu soluble dans l'eau et sa dissolution chauffée se détruit en dégageant de l'acide sulfureux ; il se dépose alors des flocons blancs d'un molybdate acide de potassium.

4° *Molybdosulfite de sodium*. — Une dissolution du molybdate acide de sodium, qui a pour formule $\text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{Na}^6 + 22\text{H}_2\text{O}$, est saturée par l'acide sulfureux. La liqueur, d'abord incolore, devient bleue et, soumise à l'évaporation dans le vide, se prend au bout d'un certain temps en une masse de cristaux formés de lamelles accolées. L'eau-mère qui baigne ces cristaux, décantée et abandonnée à l'air, laisse à son tour déposer des cristaux incolores octaédriques très efflorescents, qui sont formés par un autre hydrate du même sel sodique.

La composition des premiers cristaux correspond à la formule :



et celle des seconds :



Si on ajoute un acide à la dissolution d'un de ces molybdosulfites, la liqueur est réduite et bleuit rapidement.

L'acide sélénieux donne des composés analogues, mais beaucoup plus stables.

P. A.

Sur les aldéhydes et cétones bromées résultant de l'action du brome sur les alcools de la série grasse; A. ETARD (*C. R.*, 1892, t. 114, p. 753). — Le brome donne avec l'alcool éthylique du bromal et de l'iodure d'éthyle. La réaction, quoi qu'on ait pu supposer, ne se passe pas de la même façon avec les alcools homologues.

Alcools propyliques. — L'on verse lentement du brome dans de l'alcool propylique en proportion équimoléculaires, il se forme de l'aldéhyde *propionique bibromée* et du bromure de propyle.

L'aldéhyde bibromée est un liquide incolore, irritant violemment les yeux et bouillant sans altération à 137° D₁₅ = 1,899. Elle se combine au bisulfite et donne avec l'eau, à froid, un hydrate bien cristallisé C³H⁴Br²O.2H²O fondant à 42°. Des produits de cette préparation, on peut isoler une huile présentant les caractères du bromopropionate de propyle.

Cette aldéhyde, qui diffère par sa stabilité du bromure d'acroléine, ne peut avoir pour constitution que CHBr²-CH²-CHO ou CH³-CBr²-CHO; la dernière formule est plus probable, le produit distillant sans perte d'acide bromhydrique.

L'alcool isopropylique donne avec le brome du bromure d'isopropyle et de l'acétylbromofome CH³-CO-CBr³, bouillant à 255° avec décomposition, donnant de la phénylcarbylamine avec l'aniline et du bromofome avec l'ammoniaque.

Alcools butyliques. — L'alcool normal est très difficilement attaqué par le brome, même à chaud. Il se forme de l'aldéhyde butylique monobromée bouillant à 235°.

L'alcool *isobutylique* réagit plus facilement. Il se forme du bromure d'isobutyle, de l'isobutyrate d'isobutyle et de l'aldéhyde monobromée C⁴H⁷BrO bouillant à 197° non sans décomposition.

Le *triméthylcarbinol* donne lieu à une sorte d'explosion en présence du brome; il se sépare de l'eau et il se forme un bibromure C⁴H⁸Br² bouillant à 148°. C'est le bromure d'isobutylène (CH³)²=CBr-CH²Br.

Alcools amyliques. — L'alcool de fermentation

réagit aisément au réfrigérant ascendant. Outre le bromure d'amyloyle, il se fait un mélange de mono- et de dibromovaléral.

L'hydrate d'amyène $(\text{CH}_3)_2-\text{COH}-\text{C}^2\text{H}_5$ perd de l'eau en présence du brome et donne le dibromure d'amyène



bouillant à 172° en même temps qu'un dibromure bouillant à 230°.

Le brome, en milieu alcalin, agissant sur les alcools isobutylique et amylique ne donne pas de dérivés aldéhydiques. Il se forme du tétrabromure de carbone en même temps que des butyrates ou valérianates alcalins.

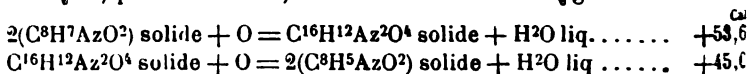
P. A.

Chaleur de formation de quelques dérivés de l'indigo; R. D'ALADERN (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1457).

— Voici les résultats de ce travail. Les chaleurs de formation sont calculées à partir du carbone diamant, les autres éléments étant gazeux.

	Chaleur de combustion à volume constant.	Chaleur de formation.
	cal	cal
Indigotine $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$	1815,2	41,0
Isatine $\text{C}^8\text{H}^5\text{AzO}^2$	867,4	59,0
Isathyde $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$	1777,3	145,0
Dioxindol $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzO}^2$	915,3	80,2

On peut en déduire, pour la transformation du dioxindol en isathyde, puis en isatine, sous l'influence de l'oxygène



P. A.

Procédé pour reconnaître la pureté des huiles de coprali et des huiles de palme; Ernest MILLIAU

(*C. R.* 1892, t. 115, p. 517). — L'huile de coprali (coco) se dissout dans deux fois son volume d'alcool absolu, l'huile de palme dans quatre fois, l'expérience étant faite à 30°. Si ces huiles ont été additionnées d'huiles végétales ou de graisses animales peu solubles, elles deviennent presque insolubles dans les mêmes quantités d'alcool. On fait l'essai après avoir lavé les huiles avec de l'alcool à 95°.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 10 NOVEMBRE 1893.

Présidence de M. A. COMBES.

Sont proposés pour devenir membres résidents :

M. J. PAILLARD, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue Montessuy, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. Emile TARGET, rue Saint-Gilles, 26, à Paris, présenté par MM. ADRIAN et GATINE ;

M. GUERLAIN, 19, rue Legendre, à Paris, présenté par MM. A. COMBES et J. DUPONT.

Sont proposés pour devenir membres non résidents :

M. BEILSTEIN, professeur à l'Institut technologique de Pétersbourg (Russie), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. BRUNNER, professeur à l'Université de Lausanne (Suisse), présenté par MM. FRIEDEL et A. COMBES ;

M. Manuel URGELLÈS DEPARÈS, chimiste, calle de Valencia, 305, pral 2^a, Barcelone (Espagne), présenté par MM. A. COMBES et BÉHAL.

La Société chimique de Paris a reçu, le 20 octobre, de la Société physico-chimique russe, le télégramme suivant :

« Les chimistes russes réunis dans la séance de la Société physico-chimique saluent cordialement leurs illustres confrères français, répétant avec les deux peuples amis : Vive l'amitié franco-russe, condition indispensable du progrès paisible, scientifique et industriel déterminant l'avenir.

« *Président, MENDELÉEFF ; Secrétaire, KONOVALOFF.* »

La Société chimique a répondu :

« La Société chimique de Paris, au nom des chimistes français, remercie les illustres savants russes de leur salut cordial, heureuse

de voir cimentée une amitié dont les savants des deux pays furent les précurseurs. Unie aux deux peuples, elle célèbre avec eux la grande fête de la paix.

« *Président, A. COMBES ; Secrétaire, A. BÉHAL.* »

M. MAUMENÉ, frappé de l'incertitude où sont restés Dumas et Piria dans leur étude de l'émétique de baryte, a revu les expériences et les calculs des deux illustres chimistes et, après avoir exposé la marche des faits vérifiés dans les plus grands détails par les expériences de Dumas et Piria et par les siennes propres, conclut :

La chimie ne peut plus vivre avec les hypothèses dont on s'est contenté jusqu'à présent ;

La considération du rôle indiscutable de l'attraction universelle dans les actions chimiques, — rôle exprimé par la loi des poids égaux, — est la seule base certaine dont l'avenir ne peut plus négliger l'application.

M. MAQUENNE développe la nomenclature de la série uréique.

Il assimile les urées substituées aux composés monoazotés correspondants : aux amines correspondent les uramines, urées substituées par un radical alcoolique ; aux amides correspondent les uramides, qui ne sont autres que les uréides, tels que l'acétylurée, etc. ; aux imides correspondent les urimides et les urimines. Enfin il crée la classe mixte des uraminides, dérivant à la fois d'une amine et d'un acide, telle, par exemple, la glycolyluréide.

M. LAUTH demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 19 mars 1898.

Ce pli cacheté contient les principaux points d'un travail que M. Lauth expose avec détails.

L'acide orthodiméthylaminobenzoïque donne par oxydation naissance à des matières colorantes du groupe du triphénylméthane.

Ces matières colorantes sont tricarboxylées et teignent les mordants basiques. Elles sont insolubles en liqueur acide, mais solubles dans les alcalis.

Par condensation, il donne avec les hydrols ou les aldéhydes aromatiques de belles matières colorantes.

L'acide métadiméthylaminobenzoïque ne donne pas de matières colorantes ni par oxydation ni par condensation avec les hydrols ou les aldéhydes aromatiques.

L'acide paradiméthylaminobenzoïque ne donne pas de matières colorantes par oxydation. Il se condense avec les hydrols et les

aldéhydes aromatiques pour donner des matières colorantes ; mais, dans ces conditions, il y a élimination du groupe carboxyle. Ainsi l'aldéhyde benzoïque se condense avec lui pour donner le vert malachite ordinaire.

M. DESGREZ expose les résultats de l'action de l'eau à 340° sur les carbures acétyléniques. Avec les carbures substitués il y a formation des deux cétones que l'on peut prévoir théoriquement. Elles se forment dans la réaction en quantité à peu près égale. La durée de la réaction doit être limitée à trois heures. La quantité d'acétone croît jusqu'à cette limite et peut atteindre 80 0/0 du rendement théorique. A partir de ce temps, l'acétone disparaît ; il se forme des produits de condensation. Chose étonnante, le carbure chauffé seul se détruit à une température bien inférieure à celle où on le chauffe en présence de l'eau. Il semble que celle-ci protège la chaîne du carbure faisant office comme de matelas. Il y a à chercher l'explication de ce phénomène, qui se présente encore lorsque l'on chauffe les carbures éthyléniques avec l'acide acétique.

M. SIMON répond à la critique de M. Ladenburg au sujet du pouvoir rotatoire de l'isoconicine.

M. COMBES présente une note de M. Rosenstiehl sur la constitution des fuchsines ; une note de MM. Tiemann et de Laire sur l'iridine, le glucoside de la racine d'iris, et une note de MM. Tiemann et Semmler sur le parfum de la violette.

La bibliothèque a reçu :

L'Index to the literature of explosives (part II), de M. Charles E. Munroe ;

Un magnifique volume, la *Correspondance de Carl Wilhelm Scheele*, par M. A.-E. Nordenskiöld ;

Un volume de l'encyclopédie chimique, l'*Analyse microchimique*, par MM. Th.-H. Behrens et Léon Bourgeois.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 170. — Sur quelques phosphates minéraux nouveaux ou très rares et sur la genèse des phosphates naturels; par M. Armand GAUTIER.

I. — On connaît encore assez mal, aujourd'hui, l'origine des phosphates minéraux naturels, aussi bien de ceux que l'agriculture recherche et emploie en si grande abondance pour ses besoins journaliers, que de ceux plus rares qui intéressent surtout les minéralogistes : fluophosphate de chaux (*apatite*), phosphates de fer (*vivianite*, *dufrénite*, etc.); phosphates d'alumine (*wavellite*, *callaïnite*, *turquoise*, etc.); phosphates doubles d'alumine et de chaux; phosphate de magnésie (*bobierite*), etc. Pour ne parler que des phosphates de chaux, et en particulier de ceux qui ont été trouvés en France depuis quelques années, sous forme de sables, de concrétions ou de filons, dans la Somme, le Pas-de-Calais, les Ardennes, le Lot, le Gers, etc., on discute encore sur leur origine. On l'a d'abord attribuée à une sorte de lavage des terrains plus anciens, aux dépens desquels les eaux, chargées d'acide carbonique et de silice, auraient dissous les phosphates contenus en petites quantités dans ces sédiments à l'état d'apatite, de wagnerite, de vivianite, etc., provenant eux-mêmes originairement des terrains d'origine ignée. Ces eaux, en se concentrant et perdant leur acide carbonique, auraient ensuite déposé ces phosphates dissous, moins solubles que le calcaire qui les accompagne, et dans des conditions favorables, ces dépôts phosphatés, encore très impurs, se seraient peu à peu enrichis par l'enlèvement progressif du carbonate de chaux emporté par les eaux du sous-sol. D'autres observateurs ont admis que la plupart des phosphates cristallisés disséminés dans les roches étaient d'origine ignée; que les phosphates concrétionnés eux-mêmes avaient été accumulés par les eaux minérales, et qu'ils avaient tous, par conséquent, directement ou indirectement, une origine centrale. Enfin, les travaux les plus modernes ont essayé d'établir que les phosphates concrétionnés, ces *phosphorites* que l'on utilise aujourd'hui avec raison sur une si grande échelle, ne sont autres que les restes des dépouilles d'êtres animaux ou végétaux dont les résidus minéraux, en s'accumulant sur le rivage des anciennes mers, dans les cavités, les lacs, les failles, etc. des terrains de l'époque

secondaire, tertiaire ou quaternaire, ont laissé ces couches ou flons que nous exploitons à cette heure.

Le long travail que je vais exposer ne donne entièrement raison à aucune de ces théories. Il est certain qu'il faut distinguer entre ces divers phosphates : il en est d'éruptifs; il en est aussi de filoniens déposés par les eaux thermales; les plus modernes, les vraies *phosphorites*, sont d'origine animale ou végétale. Toutefois, ces derniers ne se forment pas simplement, comme le veut la dernière des hypothèses que nous venons de rappeler, par l'accumulation des dépouilles minérales des êtres vivants; nous montrerons qu'ils résultent d'une série de transformations, grâce auxquelles se produit de l'acide phosphorique nouveau qui emprunte à la roche calcaire ambiante tout ou partie de la chaux qui est entrée dans la constitution de ces minéraux.

Des recherches géologiques entreprises depuis longtemps m'ont fait découvrir dans une grotte déjà célèbre, la grotte dite de *Minerve* ou de la *Coquille* (Hérault) un gisement nouveau de phosphates déposé dans des conditions particulières, bien définies, qui m'ont donné la clef du mécanisme de la production de ces minéraux. J'étudierai ce mécanisme dans ce mémoire. Mais il convient d'exposer d'abord les faits dont j'essayerai de tirer ensuite les conclusions théoriques.

II. Grotte de Minerve. Matériaux superficiels de remplissage.

— La grotte de Minerve ou de la Coquille s'étend sous les terres du hameau de Fauzan (sud de l'Hérault). Son entrée, dirigée vers l'est, s'ouvre sur les parois escarpées d'une grande faille du terrain nummulitique (faille du torrent de la Cesse), terrain appartenant à la base de l'éocène moyen. Il forme dans cette région une nappe qui recouvre tous les coteaux. On voit, dans la faille de la Cesse, les couches nummulitiques rencontrer en stratification discordante le terrain dévonien sous-jacent. La grotte est tout entière dans le nummulitique à alvéolines qui en forme les parois et le plafond, tandis que son sous-sol est dévonien.

C'est dans cette sorte de vase clos, à parois calcaires facilement attaquables, et à fond calcaréo-siliceux très dur et presque inattaquable même aux acides minéraux, que se sont déposés les phosphates dont nous allons parler. On les rencontre en amas dans cette région uniquement dans la grotte de Minerve dont le développement souterrain s'étend sur plus de 1100 mètres (1).

(1) Le cubage actuel de la partie connue de ces dépôts s'élève à plus de 120000 tonnes.

Les matériaux superficiels de remplissage consistent, jusqu'à 40 à 50 centimètres de profondeur et plus, en une terre phosphatée titrant, suivant les points, de 2 à 20 0/0 de P_2O_5 , formée d'un mélange de calcaire concrétionné, d'argile, d'hydrargylite et de sables, riche en ossements d'animaux quaternaires, ossements généralement intacts, et contenant encore une matière azotée qui paraît être un dérivé de l'osséine, autrefois étudié par M. Scheurer-Kestner (1). Cette substance jaunit fortement par les alcalis; en solution acide, elle est un peu soluble dans l'alcool. Elle n'a pu être par aucun moyen complètement séparée du phosphate de chaux.

Il sera intéressant peut-être de trouver ici la composition complète de ces ossements de l'époque quaternaire trouvés dans la grotte. Je donne comme exemple celle d'une vertèbre dorsale de l'ours des cavernes abandonnée longtemps à l'air sec :

Eau perdue jusqu'à 170°	8.785
Matière organique azotée	5.241
Silice et sable	2.163
Phosphate tricalcique (2)	75.486
Fluorure de calcium avec très peu de chlorure (3) ..	1.714
Phosphate trimagnésique	0.221
Phosphate d'alumine $(PO_4)_2Al^3$	0.141
Alumine en excès et trace de fer	0.547
Carbonate calcique	5.145
Sulfate de chaux	0.480
Oxyde de zinc	0.147
Oxyde de plomb, nitrates	traces
Total	100.221

Ainsi, dans ces os, comme on devait s'y attendre, la matière organique azotée qui s'élève de 28 à 35 0/0 à l'état normal a disparu en grande partie, mais non complètement, même après des centaines de siècles. Elle s'est transformée en une substance amidée soluble dans l'alcool, mais d'une affinité remarquable pour les phosphates terreux. La portion minérale de l'os s'est élevée

(1) SCHEURER-KESTNER, *Bull.*, t. 13, p. 208.

(2) Trouvé, dans ces ossements séchés à l'air, de 34 à 39 0/0 d'anhydride phosphorique P_2O_5 .

(3) Trouvé : chlore 0,065; fluor 0,85. — Ce dosage de fluor a été fait par la méthode de M. Lasne. Tous les autres dosages de fluor publiés dans ce Mémoire ont été faits par l'excellente méthode de M. A. Carnot [Recherches sur les os modernes, etc. (*Annales des mines* pour 1883, t. 1)].

corrélativement de 50 à 60 0/0, qu'elle est à l'état normal, jusqu'à 76 et 78. Le chlorure calcique uni aux phosphates a été en partie très notablement remplacé par du fluorure qui s'est aussi substitué, mais non intégralement, au carbonate calcique partiellement disparu. On sait que ce phénomène singulier se continue lentement et presque indéfiniment dans les squelettes d'animaux fossiles qui s'enrichissent ainsi de plus en plus en fluorures (A. Carnot).

Il est intéressant aussi de trouver dans ces os une quantité dosable de zinc et une trace de plomb. Le premier provient notoirement de la nourriture des animaux dans une région où la calamine a été découverte depuis que mes recherches ont été commencées. Le plomb provient probablement des eaux d'infiltrations.

Ces antiques ossements d'ours, de hyène, de rhinocéros, etc., sont empâtés dans une terre roussâtre, véritable terreau phosphaté de composition variable dont voici une analyse moyenne :

Eau perdue jusqu'à 120°	5.81
Perte d'eau de 120° au rouge (avec 2 à 3.5 0/0 de matière azotée contenant 0.3 à 0.5 0/0 d'azote) ...	4.33
Sable et argile ferrugineuse, insoluble dans les acides affaiblis et contenant un peu d'acide phosphorique..	45.25
Sulfate de chaux	11.31
Carbonate de chaux	4.00
Phosphate tribasique de chaux	17.45
Phosphate normal d'alumine $(1^{\circ}O^3)^2Al^2$	10.63
Fluorure de calcium	1.83
Magnésie, arsenic, plomb	traces
Total	100.61

Ainsi le sol et le sous-sol immédiat de la grotte sont formés d'une argile mêlée d'hydrargylite et d'un peu de sable venue à travers les fissures de la roche, entremêlée de concrétions calcaires et gypseuses et mélangée à des phosphates tribasiques de chaux et d'alumine. Ce dernier, d'une extrême rareté dans la nature, préexiste bien dans ces terres, car il peut en être enlevé, par dissolution à froid, au moyen du citrate d'ammoniaque ammoniacal dans lequel il est soluble.

III. *Phosphates concrétionnés de Minerve. Nouveau type de phosphorites.* — A 3 ou 4 mètres au-dessous du sol, le terrain durcit et se concrétionne en une roche gris-jaunâtre, quelquefois noirâtre, assez facile à broyer, sans éclat, souvent percée de cavernes ou incrustée de concrétions calcaires, de composition peu

variable; l'analyse de l'un des échantillons types séchés à l'air a donné les nombres suivants :

Eau perdue jusqu'à 175°.....	11.75
Eau perdue de 175° au rouge (avec matière organique contenant 0.32 d'azote 0/0 de roche)	5.43
Silice (1).....	13.00
Chaux.....	16.24
Alumine.....	24.29
Anhydride phosphorique (P_2O_5).....	27.59
Magnésie, oxyde ferrique, acide sulfonique.....	traces
Chlore.....	nul
Fluor.....	2.104
Total.....	100.404

Il est facile de s'assurer, en reprenant la poudre de la roche par une lessive alcaline faible et à froid, ou par le citrate d'ammoniaque ammoniacal, que le phosphate d'alumine, soluble dans ces dissolvants, préexiste bien dans ces concrétions. D'autre part, les acides étendus laissent comme résidu insoluble 18 à 20 0/0 d'argile; en tenant compte de ces observations, on arrive à représenter comme il suit la composition de ces concrétions :

Eau hygrométrique et de constitution.....	15.278
Matière organique répondant à l'azote, environ.....	2.200
Phosphate tribasique de chaux.....	24.251
Phosphate d'alumine ($(PO_4)^3Al^3$).....	28.327
Alumine en excès (2).....	3.612
Fluorure de calcium.....	4.319
Argile ($Al_2O_3, 2SiO_2$).....	19.245
Sable et silice	2.600
Magnésie, oxyde ferrique, SO_3	traces
Total.....	99.832

On voit que cette roche est essentiellement formée par l'association du phosphate de chaux au phosphate d'alumine, eux-mêmes unis au fluorure de calcium. Ces deux fluorphosphates sont

(1) En tenant compte de 1,673 de SiO_2 correspondant au fluorure de silicium volatilisé dans le traitement de la roche par les acides. La correction de SiO_2 , proportionnelle au fluor, doit toujours être faite dans les analyses des roches fluorurées; elle a été faite pour tous les cas semblables dans ce Mémoire, en tenant compte que 1 de fluor répond à une perte de 0,789 de SiO_2 .

(2) Elle peut être unie au phosphate $(Po^3)Al^3$ comme il arrive dans beaucoup de phosphates d'alumine naturels qui contiennent presque toujours un petit excès d'alumine (Voir plus loin).

mélangés d'une quantité très sensible d'argile ou d'hydrargylite qui, on le verra, a donné naissance au phosphate aluminique.

Tous les phosphates concrétionnés que j'ai examinés dans ce singulier gisement ont une composition semblable. Presque toujours la moitié, ou plus de la moitié, de l'acide phosphorique est unie à l'alumine et le reste à la chaux. Voici, comme exemple, l'analyse d'un bloc grisâtre, marbré de tons roses par places, et que son aspect exceptionnel m'a engagé à examiner de plus près. Il avait été simplement séché à l'air :

Eau hygrométrique.....	12.06
Eau de constitution (avec 2 à 2,5 de matière azotée).....	9.76
Calcaire.....	2.84
Sulfate de chaux (enlevable à l'eau).....	0.36
Argile.....	4.83
Silicate de chaux et de magnésie.....	4.72
Phosphate tribasique de chaux.....	27.69
Phosphate d'alumine (PO_4) ² Al ²	30.53
Alumine en excès.....	2.82
Fluorure de calcium.....	3.12
Chlorure de calcium.....	0.037
Oxyde ferrique.....	1.280
Silice et sable.....	0.125
Arsenic, cuivre, traces de plomb et de magnésie ...	0,020
Total.....	100.212

Cette roche est donc essentiellement formée d'un mélange de fluophosphates de chaux et d'alumine associés à un peu d'argile, celle-ci dans la proportion de 2 à 25 0/0 du poids total. Ces deux phosphates sont le plus généralement réunis en proportion presque égale; associés, et non combinés comme le démontre l'action des dissolvants et leurs proportions très variables dans quelques échantillons où l'on peut trouver de 12 à 320 de phosphate d'alumine pour 100 de phosphate de chaux, ce qui déjà suffirait à démontrer que ces deux substances sont simplement juxtaposées, et non chimiquement unies.

Le type de cette roche est donc fort différent de celui des phosphorites ordinaires, où toujours la chaux sature l'acide phosphorique tout entier. Voici comme termes de comparaison quelques analyses de phosphates concrétionnés naturels recueillis dans divers terrains géologiques (1).

(1) Analyses empruntées à M. Lesne, qui a fait par de bonnes méthodes une étude approfondie des phosphorites. — A. Sable phosphaté riche de Beauval

	SABLES PHOSPHATÉS de la Somme (Créacé).		PHOSPHO- RITES noduleuses de Mons (Craie).	PHOS- PHORITES con- crétionnées de Berry (Lias). D.	NOUVEAU de l'Alsace (Infrahu).
	A.	B.	C.		E.
Eau avec un peu de matière organique.....	2.42	4.71	4.72	"	4.10
Sable, argile, etc.....	1.28	3.48	12.99	12.42	11.40
Anhydride phosphorique (P ⁴ O ¹⁰).....	38.76	33.77	25.60	25.73	26.50
CO ²	1.66	4.03	5.40	4.10	2.50
SO ³	0.32	1.13	2.43	"	0.17
CaO.....	48.26	45.48	37.65	36.30	32.49
MgO.....	0.06	0.07	0.63	1.08	0.18
Al ² O ³	0.23	0.48	1.98	3.68	2.17
Fe ² O ³	0.47	0.82	3.50	4.45	7.94
CaF ¹²	6.95	6.25	5.09	"	4.96
Totaux.....	100.38	100.22	99.99	"	99.91

Pour 100 de phosphate de chaux, CaF¹² : en moyenne 8.75.

Le tableau suivant montre que les poids de chaux trouvés dans ces analyses sont à fort peu près ceux qui répondent théoriquement à la totalité de l'acide phosphorique :

	A.	B.	C.	D.	E.
P ² O ⁵ trouvé dans 100 parties des phosphorites précédentes....	38.76	33.77	25.60	35.73	28.89
CaO calculé pour constituer du phosphate tribasique avec l'acide P ² O ⁵ trouvé.....	45.73	39.84	30.20	30.36	33.73
CaO trouvé, par l'analyse, déduction faite de la chaux attribuable à CO ² et SO ³ ou à l'état de CaF ¹²	46.32	40.50	30.30	32.04	31.77

On voit, en rapprochant ainsi les doses de CaO et P²O⁵ trouvées et théoriques, que seule l'analyse E présente un léger déficit sur la quantité de chaux théoriquement nécessaire pour constituer du phosphate tribasique, mais on remarquera que, dans ce cas, une

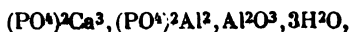
(Somme) dans la craie à *Belemnites quadrata*; — B. Couche noduleuse à la base de la craie grise, même région; — C. Phosphates noir-verdâtres du bas d'Havré, près Mons; — D. Phosphates concrétionnés à texture poreuse du Berry; — E. Nodules très tendres friables, légers, blanchâtres. — Dans les analyses A, B et C la matière avait été séchée préalablement dans le vide.

quantité notable d'oxyde de fer (7,24 0/0) saturait une partie de l'acide phosphorique.

Sauf dans quelques très rares gisements provenant des guanos (1), tous les phosphates aujourd'hui connus : concrétionnés, farineux, rocheux, sablonneux, d'origine végétale ou animale, phosphates nitreux ou agatiformes déposés par les eaux minérales, phosphates ou fluophosphates d'origine ignée, etc., tous, quel que soit leur gisement, sont formés par du *phosphate tribasique de chaux* uni à 5 à 8,5 0/0 de fluorure calcique, et mélangés de sable, d'argile, de craie, quelquefois de gypse, etc., en proportions très variables. Dans tous ces phosphates, l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque ammoniacal ne dépasse pas 0,6 à 0,8 0/0.

Les phosphates de Minerve répondent à un tout autre type. La moitié, ou plus, de l'acide phosphorique est unie à l'alumine ; la chaux y est insuffisante pour constituer du phosphate tribasique ou même du phosphate bibasique. La moitié, ou plus de la moitié, de l'acide phosphorique est soluble dans le citrate d'ammoniaque ammoniacal et dans les lessives alcalines faibles et froides.

Toutefois l'action de ces deux derniers dissolvants, aussi bien que la variabilité des proportions relatives des deux constituants, démontrent que les phosphates $(\text{PO}_4)_3\text{Ca}^3$ et $(\text{PO}_4)_3\text{Al}^3$ sont ici simplement juxtaposés et non combinés. Il existe, il est vrai, deux phosphates doubles de chaux et d'alumine : la *cirrolite*, substance compacte, présentant des traces de clivage, et répondant à la composition



et l'*herderite* ou fluophosphate double et anhydre d'alumine et de chaux ; un autre minéral peu connu, comme les précédents, la *tavistockite*, forme une matière pulvérulente composée d'aiguilles cristallines nacrées répondant à la formule $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}^3, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Mais ce sont là des espèces très rares, déposées par les eaux dans certains filons quartzeux des terrains très anciens et différant totalement de nos phosphates par leur aspect, leurs propriétés et leur origine.

A côté de ce type nouveau de phosphorites dû à la juxtaposition en parties presque égales des phosphates de chaux et d'alumine, il nous était réservé de trouver séparés dans ce curieux gisement

(1) On a signalé le phosphate de chaux mêlé de phosphates d'alumine, dans l'île d'Alta Vala, près de Saint-Domingue et dans celle de Redonda (Mexique) ; toujours dans des îles à guano.

de Minerve le phosphate d'alumine à l'état de pureté presque complète, et le phosphate de chaux bibasique cristallisé.

IV. *Minervite, nouveau phosphate d'alumine hydraté.* — Une tranchée pratiquée suivant l'axe de la grotte a traversé, à 3 mètres environ au-dessous du sol, une veine de 50 à 80 centimètres d'épaisseur formée d'une substance remarquable par sa blancheur de lait, son état semi pâteux et sa plasticité. On dirait du kaolin. Séchée à l'air cette matière forme des concrétions blanches, à léger reflet jaune, happant à la langue, friables, assez légères. Au microscope, la poudre paraît formée de grains cristallins très ténués, de prismes rhomboïdaux et d'hexagones ou de triangles équilatéraux à angles régulièrement tronqués. Cet aspect rappelle celui de l'*hydrargylite* $\text{Al}^3\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ qui semble persister dans cette matière en petite proportion. En fait, les cristaux nets sont rares, et à côté d'eux on aperçoit de nombreuses granulations.

Voici l'analyse de deux échantillons de cette substance après dessiccation de plus d'une année à l'air libre et relativement secs :

	I (1).	II.
Eau perdue jusqu'à 180°.....	21.40	22.74
Eau de 180° au rouge (avec un peu de matière organique azotée).....	7.89	5.92
Sable quartzeux.....	0.36	7.38
Argile.....	11.14	
Phosphate d'alumine $(\text{PO}^4)^2\text{Al}^3$ calculé anhydre.....	52.35	57.30
Excès d'alumine soluble dans les acides minéraux affaiblis.....	4.71	3.10
Phosphate ferrique.....	0.24	0.41
Phosphate de magnésie $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$	trace	1.17
Fluorure de calcium.....	2.00	2.29
Chlore, SO^3	trace	trace
Totaux.....	100.09	100.31

Grâce à son extrême plasticité, ce phosphate d'alumine, lorsqu'il est encore humide dans la carrière, se mélange mécaniquement aux argiles et sables ambiants, d'où les quelques impuretés qui l'accompagnent à l'état de veinules ocracées qu'on n'enlève

(1) On a trouvé pour 100 parties : eau perdue jusqu'à 110°, 11.91; de 110 à 180°, 9.49; de 180° ou rouge avec un peu de matière organique, 7.89; argile, 11.14; peroxyde de fer, 0.111; silice, 0.069; alumine combinée à P^2O^5 , 26.39; P^2O^5 , 30.57; CaO , 1.35; fluor, 0.94; Cl et SO^3 , traces.

ensuite que difficilement (1). Si on fait abstraction de ces substances qui disparaissent complètement dans certains échantillons, on voit que cette matière se compose essentiellement d'un phosphate d'alumine normal hydraté, uni à une faible proportion d'alumine en excès que les acides étendus dissolvent à froid en même temps que lui. Le calcium n'existe dans ce minéral qu'en proportion juste suffisante pour constituer du fluorure CaF_2 combiné au phosphate d'alumine, mais en moindre proportion que pour les phosphates de hauts naturels.

La quantité d'eau perdue par cette substance, après qu'elle ne subit plus de dessiccation par un long séjour à l'air, montre qu'elle répond à l'hydrate $(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui vaut 51,6 parties d'eau 0/0. Nous avons trouvé 52,8 d'eau, chiffre presque exact, si l'on tient compte de près de 1 0/0 de matière organique perdue ou rouge et comptée avec l'eau.

On verra plus loin que ce minéral est d'origine animale. L'analyse le révèle déjà : la matière organique est azotée (0^{re}, 379 d'azote aminoniacal 0/0). C'est une substance amidée qui dégage, mais à chaud seulement, de l'ammoniaque en présence des alcalis caustiques et passe au jaune orangé. Je me suis assuré qu'elle n'appartient pas aux séries xanthique ni urique.

Quoique les phosphates d'alumine soient très rares dans la nature, on en a distingué un certain nombre. Je les cite tous ici, parce qu'ils sont à peine connus. Ce sont les suivants :

Berlinite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, \text{H}_2\text{O}$
Variscite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, 4\text{H}_2\text{O}$
Callaïnite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, 5\text{H}_2\text{O}$
Zepharowischite ou Gibbsite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, 8\text{H}_2\text{O}$
Wavellite (2).....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{H}_2\text{O}$
Fischerite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{H}_2\text{O}$
Péganite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$
Evansite.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 18\text{H}_2\text{O}$
Turquoise.....	$(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$

Parmi ces minéraux, la *berlinite*, la *variscite* et la *wavellite* se trouvent en concrétions cristallines surtout dans les filons quartzeux des terrains anciens. La *callaïnite*, la *gibbsite*, la *fischerite*, la

(1) J'ai en ce moment des échantillons de phosphate d'aluminium à l'état de pureté presque complète, sans mélange de veines argileuses.

(2) La *wavellite* contient depuis des traces jusqu'à 2,27 0/0 de fluor, d'après Ramelsberg. Il est très probable que cet élément existe aussi dans les autres phosphates d'alumine mais il n'y a pas été recherché.

péganite et l'évansite forment aussi des concrétions obscurément cristallines déposées par les eaux minérales. Quant à la turquoise, il convient de distinguer entre l'*orientale*, qui contient de 1 à 7 pour cent d'oxyde de cuivre et qu'on retire des brèches d'un porphyre trachitique ou d'une limonite qui paraît en provenir, et la turquoise *occidentale*, ou de nouvelle roche, que l'on trouve, comme la première, en Perse et en Turkestan, mais que Réaumur a depuis longtemps signalée en France aux environs d'Auch et de Castres (1), et qu'on rencontre aussi en Silésie, Saxe, Californie. Celle-ci ne diffère pas sensiblement de composition de la précédente. Elle peut contenir ou non du cuivre, mais elle doit très souvent sa couleur vert-bleuâtre au phosphate ferroso-ferrique. Tantôt elle a été déposée par les eaux minérales, tantôt elle conserve les formes anatomiques des os, ivoires, dents, dont elle provient, et porte alors le nom d'*ostéolite*.

C'est de cette dernière variété de turquoise que se rapproche le plus le phosphate d'alumine de Minerve. Comme dans la turquoise de nouvelle roche, on y trouve toujours un peu de matière organique azotée indiquant leur commune origine; comme elle, il contient toujours un léger excès d'alumine par rapport au phosphate normal $(\text{PO}_4)^3\text{Al}^3$. Il est fluoré et hydraté comme l'*ostéolite*. Sa composition $(\text{PO}_4)^3\text{Al}^3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ le rapproche singulièrement de la callaïnite, et surtout de la gibbsite $(\text{PO}_4)^3\text{Al}^3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ qui est du reste comme elle le plus souvent mélangée d'hydrargylite ou d'argile.

Le phosphate d'alumine de Minerve, microcristallin comme la plupart des autres phosphates d'alumine, soluble dans les acides minéraux très étendus, dans les lessives alcalines faibles et froides, et dans le citrate d'ammoniaque ammoniacal, doit être rangé à côté des espèces précédentes. A cause de ces caractères et de sa composition qui le distinguent des autres phosphates d'alumine naturels connus, je propose de lui donner le nom de *Minervite* qui rappelle son origine.

V. *Brushite ou phosphate bibasique de chaux cristallisé*. — La *brushite* ou phosphate bibasique de chaux cristallisé $\text{PO}_4\text{CaH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la *métabrushite* $(\text{PO}_4\text{CaH})^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ n'ont été signalées jusqu'ici que dans les guanos rocheux des îles Avas et Sombrero (Petites-Antilles). Nous l'avons recueillie sur le sol et dans les fissures de certaines galeries de Minerve.

Elle se présente sous la forme d'une matière pulvérulente, cha-

(1) *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, 1745, p. 174.

nois clair, ou en blocs friables, arrondis, au centre desquels on trouve, s'ils sont volumineux, un noyau du calcaire primitif encore incomplètement transformé en cette substance. La brushite pure forme une farine blanche, brillante, presque uniquement composée, lorsqu'on l'examine au microscope, de minces lamelles triangulaires cassées ou tronquées, mais à vives arêtes, reproduisant fréquemment l'angle de 38° , plus rarement celui de 110° ; à côté de ces lamelles friables on aperçoit quelques aiguilles rares.

Traitée par les acides minéraux affaiblis, cette substance se dissout en dégageant de rares bulles d'acide carbonique et laissant un très faible résidu argileux et organique.

Mise à digérer avec le citrate d'ammoniaque ammoniacal, elle abandonne un peu moins de 1 0/0 de parties insolubles.

Cette poudre cristalline m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	I.	II.	III.
Eau perdue à 160°	21.53	21.92	19.17
Eau perdue de 160° au rouge avec trace de matière organique....			7.88
P_2O_5	41.41	40.58	40.05
SO_3	trace	trace	trace
CO_2	1.35	1.20	trace
CaO	34.04	33.42	30.70
Mgo.....	trace	trace	trace
Al_2O_3	1.70	2.10	1.94
Silice, argile.....	0.15	0.76	0.01
Oxyde de fer, nitrates.....	trace	trace	trace
Totaux.....	100.18	99.98	99.75

Il n'y a ni chlore, ni fluor.

Laissant de côté l'analyse III qui répond à une matière incomplètement séchée à l'air, si dans les analyses I et II on déduit la petite proportion de CaO unie à CO_2 , et si l'on met de côté 1 à 2 0/0 d'alumine qui est à l'état d'hydrate ou d'argile, il reste les quantités suivantes de chaux, d'acide phosphorique et d'eau que nous calculons pour 100 parties :

	I.	II.
P_2O_5	43.15	42.85
CaO	34.16	33.99
H_2O	22.57	23.15

Moore et A. Julien, qui ont découvert la brushite dans les guanos

des Antilles (1), lui ont trouvé une composition répondant suivant les cas aux deux formules :

Brushite.....	$\text{PO}^4\text{CaH} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
Métabrushite.....	$(\text{PO}^4\text{CaH})^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$

La formule $(\text{PO}^4\text{CaH})^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ correspond bien à nos analyses. Elle veut :

	Calculé.	Trouvé en moyenne.
P^2O^5	43.55	43.00
CaO	34.36	34.08
H^2O	22.09	23.36

La description que fait Dana de la métabrushite : *cristaux imparfaits, en lamelles présentant fréquemment l'angle de 38°, cassants, de couleur pâle ou incolore, translucides*, répond exactement à la brushite de Minerve.

VI. *Origine des phosphates de chaux naturels.* — La connaissance des faits précédents et les confirmations expérimentales des hypothèses que m'ont suggérées les observations faites dans le gisement de Minerve va me permettre d'aborder maintenant l'explication du mécanisme qui a présidé à la formation de ces phosphorites, et plus généralement des phosphates naturels.

Remarquons que ces phosphates minéraux se rencontrent sous trois formes et ont trois origines.

1° Les plus anciens se trouvent dans les roches ignées : basaltes, trachytes, ophites, laves, et jusque dans les granits, gneiss et pegmatites, à l'état de grains, d'inclusions, de cristaux, d'apatite, de fluophosphates d'alumine et de soude (*amblygonite*), de phosphate d'alumine et de chaux, de phosphate de fer et de manganèse (*triplite*), etc. Ces phosphates ont pour origine première l'oxydation du phosphore du noyau central.

2° La seconde catégorie de phosphates est d'origine hydrominérale : elle comprend les apatites des filons des terrains cristallins, qu'accompagnent souvent le quartz, la fluorine et la cassitérite ; les apatites compactes des terrains stratifiés les plus anciens ; la wavellite du dévonien et du jurassique ; la fischérite ; la turquoise orientale des brèches du porphyre. A côté, il faut placer ceux de ces phosphates, plus récents, que M. Daubrée a démontré avoir été déposés par les eaux thermales dans les failles des terrains

(1) *Amer. Journ. sc.*, t. 40, p. 369 et 371.

jurassiques, crétacés et tertiaires, sous forme de concrétions rubanées agatiformes, vitreuses, fibreuses, etc. Toute cette seconde classe provient de l'action de l'eau chargée d'acide carbonique, et souvent de silice, sur les phosphates primitifs d'origine ignée.

3° La troisième catégorie de phosphates, les véritables *phosphorites*, se rencontre tantôt sous forme de concrétions rocheuses sans éclat, souvent cavernueuses, chagrinées, assez friables ; quelquefois à l'état de terres farineuses blanchâtres ou chamois, ou en nodules pulvérisables et légers ; quelquefois à l'état de sables disséminés ou agglomérés en poches dans les bancs calcaires, ainsi que c'est le cas dans la Somme. Cette troisième espèce de phosphorites contient le plus souvent comme impuretés du calcaire, du sulfate de chaux et de la matière organique azotée. On peut y distinguer à l'œil ou au microscope de nombreux fossiles, débris d'ossements, écailles et arêtes de poisson, spongiaires, rhizopodes, algues, etc. Ces phosphates concrétionnés sont certainement d'origine organique, ainsi que le démontrent l'observation directe des débris qui les composent, le reste de matière azotée, amidée et nitrée qu'ils contiennent, et la présence des sulfates résultant de l'oxydation du soufre albuminoïde, etc. C'est en vain que, pour expliquer leur formation, certains auteurs ont admis qu'ils provenaient de la dissolution et du dépôt ultérieur par les eaux chargées d'acide carbonique et silicique (*Lasne*) des phosphates d'origine ignée ou hydrominérale disséminés dans les anciens terrains, phosphates qui se seraient déposés ensuite autour des débris animaux et végétaux à mesure que leur solubilité diminuait grâce au départ de l'acide carbonique des eaux où ils s'étaient dissous. Leur structure organisée s'oppose déjà à cette hypothèse, sans qu'on puisse nier toutefois que l'action des eaux du sous-sol ne les ait sensiblement modifiés et concrétionnés dans certains cas par solution partielle suivie d'un dépôt nouveau. Admettre, comme M. Lasne, que les phosphates concrétionnés ou sableux proviennent de la solution des apatites des terrains anciens, parce que, comme elles, ils contiennent 7 à 8,5 0/0 de fluorure de calcium, c'est méconnaître l'affinité spéciale de ce fluorure pour le phosphate tribasique de chaux, affinité telle que la partie minérale des os des animaux, même à l'état vivant, répond à la composition $P^6O^{24}Ca^6(CO^3, Fl^2, C^2)$, qui est celle même de l'apatite dans laquelle une partie du fluor a été remplacée, suivant les lois ordinaires de l'équivalence, par Cl^2 et CO^3 , bivalents comme Fl^2 . Il est indéniable que la plupart de ces dépôts de phosphorites proviennent, grâce au mécanisme dont on va parler, de la fermentation bactérienne des débris d'ani-

maux ou végétaux déposés autrefois dans les estuaires, les marais, sur les rivages ou près des rivages des mers géologiques, et ce phénomène se continue encore à cette heure non loin de certaines côtes, telles que celles de l'Afrique australe, ainsi que l'ont établi les sondages récents du *Challenger*.

Les phosphates rocheux des guanos et ceux de Minerve ont une semblable origine (1). Mais les observations particulièrement précises et favorables, appuyées sur des expériences de contrôle, que nous allons faire connaître, observations que nous avons pu faire dans la grotte de Minerve, vont nous permettre maintenant de suivre pas à pas le mécanisme qui a présidé à la genèse de ces phosphorites.

Remarquons qu'en se décomposant sous l'action des bactéries, les matières d'origine animale ou végétale donnent de l'ammoniaque en abondance, des amides complexes aptes à se détruire ultérieurement en ammoniaque, acides gras et lactique, de l'acide carbonique en excès, de l'hydrogène sulfuré, un peu d'hydrogène et d'azote libre, enfin des produits phosphorés fixes et volatils (2). Cette première phase, ou phase de *réduction*, est suivie, après le départ de l'ammoniaque libre, d'une phase opposée ou d'*oxydation*, grâce à l'intervention de l'air et des ferments aérobies, qui transforment l'azote des sels ammoniacaux ou des amides en acide nitrique, le soufre et les sulfures en acide sulfurique, le phosphore organique en acide phosphorique, acides qui s'unissent à mesure à l'ammoniaque combinée, puis à la chaux si celle-ci est présente.

Les nitrates, sulfates et phosphates sont, en effet, les résidus ultimes des fermentations successives qui font disparaître la matière organique des êtres qui ont vécu. Mais ces sulfates et phosphates ne viennent pas, pour la totalité de leur masse, d'une seule origine. Pour ne parler que de ces derniers, ils proviennent des trois sources suivantes : 1° phosphates qui préexistaient dans le squelette auxquels s'ajoutent ceux qu'on rencontre préformés dans toutes les cellules animales ou végétales. Ils restent comme simple résidu que ne modifient pas les fermentations subséquentes. 2° phosphates qui dérivent de la décomposition des protagon, lecithine, nucléine, etc., substances contenant primitivement leur

(1) Les phosphates de Minerve, comme origine et composition, doivent être rapprochés des guanos dits *en roche*, ou *guanophosphates* des Antilles de Patagonie, etc., dont Boussingault, Malagutti, etc. nous ont fait connaître la composition. Les phosphorites de Minerve sont les seuls guanophosphates connus en Europe jusqu'à ce jour.

(2) GAUTIER et ÉTARD, *Comptes rendus*, t. 94, p. 1357.

phosphore à l'état d'acide phosphoglycérique qui se désagrège lui-même sous l'influence des microbes en donnant du phosphate ammoniacal; 3° enfin phosphates dérivés du *phosphore organique proprement dit*, existant dans des principes peu connus : elastine, jecorine, matières extractives, produits phosphorés putrides, etc., principes qui, durant la phase aérobie de ces transformations successives, *s'oxydent pour donner de l'acide phosphorique nouveau*.

Pour établir la réalité de ce dernier phénomène et me rendre compte de son importance, j'ai dosé d'abord le phosphore dans quelques substances les plus usuelles. J'ai pour cela fait le dosage du phosphore de la viande de bœuf, de l'extrait de viande et de la farine de froment sous ses trois états d'acide phosphorique préexistant, d'acide phospho-conjugué et de phosphore organique (1). Le tableau suivant donne, pour 1000 grammes de matière fraîche, les quantités de phosphore existant sous ces trois états dans l'extrait alcoolique à 70° centésimaux de chaque substance (2).

Extrait alcoolique de :

	1000 parties de viande de bœuf.	1000 parties d'extrait de viande.	1000 parties de farine de froment.
P ² O ⁵ préexistant à l'état libre ou salin.....	0.059	1.05	0.000
P ² O ⁵ provenant de l'acide phos- phorique conjugué (lécithines, nucléines, protagon).....	0.228	4.15	0.000
P ² O ⁵ provenant de l'oxydation du phosphore organique indé- terminé.....	0.839	15.27	0.659

Ainsi, en dehors de l'acide phosphorique préexistant à l'état de phosphates dans les tissus, chaque kilogramme de viande de bœuf contient, à l'état conjugué ou organique, assez de phosphore pour

(1) Le premier était dosé directement par les moyens connus dans la solution aqueuse acidulée et froide que l'on précipitait par la mixture magnésienne. Le second était dosé après avoir fait bouillir quelque temps cette solution acidulée. La différence des deux dosages donnait l'acide phosphorique ainsi produit par dédoublement. Enfin, en calcinant dans un tube à analyse la substance ou son extrait avec un mélange de 4 parties de nitre et 1 partie de chaux, on faisait passer la totalité du phosphore à l'état d'acide phosphorique qu'on dosait ; et par différence on avait le phosphore organique.

(2) Le phosphore conjugué et organique est en grande partie, mais non en totalité, soluble dans l'alcool à 70°. Les nombres suivants ne peuvent donc être considérés que comme des minimums, et n'ont d'intérêt que pour le phosphore conjugué et organique.

former au moins 1^{er},5 d'anhydride P^2O_5 , répondant à 3^{es},27 de phosphate tribasique de chaux ; les tissus d'un bœuf entier donneraient au moins 1200 grammes de phosphate de chaux provenant uniquement de l'oxydation du phosphore ayant fait partie des combinaisons organiques.

Il nous restait à savoir sous quelle influence précise le phosphore organique des tissus se change en acide phosphorique lorsque, dans la seconde phase de la destruction des matières animales ou végétales, il est soumis à l'action des ferments oxydants.

En particulier, nous avons voulu savoir si c'est au ferment nitrifiant qu'il faut attribuer surtout l'oxydation du phosphore organique.

Pour cela, on a placé dans six grands matras de 5 litres du sable grossier lavé aux acides, mélangé de 10 0/0 de calcaire ; on a stérilisé le tout à 150°. Le mélange a été arrosé d'eau stérile de façon à l'humecter seulement, puis additionné dans chaque fiole d'un poids connu d'extrait alcoolique A et B d'*urine humaine*, C et D d'*extrait de viande*, E et F d'*extrait de farine de froment*. Enfin on a ensemencé ces six matras avec 1 centimètre cube de culture de ferment nitrique pur (1).

Les matras, fermés au coton stérilisé, ayant été maintenus dans une demi-obscurité durant trois mois et agités de temps en temps, on a ensuite procédé au dosage de l'acide phosphorique total (2). Voici les résultats obtenus :

	P^2O_5 préexistant avant l'action du ferment nitrique.	P^2O_5 total après action du ferment.	P^2O_5 formé par oxydation du P organique.
A et B. Extrait urinaire.....	0.0007	0,0005	0,000
C et D. Extrait de viande....	0.0262	0,0248	0,000
E et F. Extrait de farine (3).	0.0000	0,008	0,008

Il suit de là qu'une portion minime, quelquefois nulle, du phosphore organique de nos extraits s'est transformée, sous l'influence du ferment nitrique et de l'air, en acide phosphorique qui s'est uni

(1) Il avait été préparé spécialement par M. Müntz que j'ai le devoir de remercier ici. Ce centimètre cube de culture de ferment contenait 0^{re},001 de Po^4KH^3 cristallisé.

(2) Le mélange terreux a été traité par un excès d'eau acidulée d'acide nitrique et sulfurique filtré. La liqueur a été saturée d'ammoniaque, concentrée, acidulée, et enfin précipitée par le mélange citromagnésien. Dans ce précipité formé après vingt-quatre heures, on a dosé l'acide phosphorique par l'actate d'urane avec les précautions d'usage.

(3) Ces différents extraits contenaient une dose calculée et très sensible de phosphore organique.

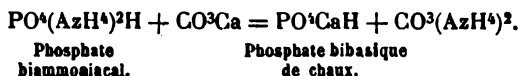
la chaux. Le rôle du ferment nitrique paraît donc, à cet égard, très faible ou négatif.

Mais dans la nature, lorsqu'après le premier stade, stade réducteur, de la putréfaction, interviennent les ferments oxydants les plus divers, l'oxydation de la matière organique est totale. Alors le soufre tout entier passe à l'état de sulfates, le phosphore à l'état de phosphates, l'azote à l'état de nitrates; les iodures eux-mêmes, se changent en iodates sous l'influence du ferment nitrique (Müntz).

Si le rôle du ferment nitrificateur est nul, il n'en est pas de même des autres ferments aérobie. Ils oxydent les matériaux organiques, aussi bien l'azote ammoniacal et amidé que le phosphore et le soufre dans leurs combinaisons les plus complexes, et mettent ainsi ces divers éléments en état d'être assimilés par les plantes.

Ainsi produit, l'acide phosphorique, aussi bien celui qui était en puissance dans les lécithines, nucléines, etc. que celui qui résulte de l'oxydation du phosphore organique, s'unit d'abord à l'ammoniaque résultant de la décomposition lente des corps amidés. Il en résulte du phosphate d'ammoniaque dont la production peut être expérimentalement démontrée. Elle résulte, du reste, des observations de Chevreul qui, dans les guanos du Pérou, rencontre le phosphate biammoniacal $\text{PO}^4(\text{AzH}^4)^2\text{H}$, provenant lui-même de la dissociation facile à l'air du phosphate normal $\text{PO}^4(\text{AzH}^4)^3(1)$. Le phosphate $\text{PO}^4(\text{AzH}^4)^2\text{H}$ se présentait dans ce guano sous forme de parcelles et de plaques translucides, confusément cristallines, semblables à du verre à vitre (2). On ne saurait donc mettre en doute la production de ce sel au cours de la destruction bactérienne des substances animales, et cette remarque importante va nous permettre d'expliquer maintenant la genèse des phosphorites.

Entraînés par les eaux souterraines, ces phosphates d'ammoniaque d'origine bactérienne imprègnent le calcaire qu'ils rencontrent et le transforment en phosphate bibasique ou tribasique de chaux, suivant l'état de dissociation du phosphate ammoniacal :



(1) Il se dissocie à l'air en phosphate biammoniacal et ammoniaque.

(2) *Comptes rendus*, t. 76, p. 1378 et 1500. — La production comme intermédiaire du phosphate d'ammoniaque et des sels ammoniacaux est nécessaire à la nitrification; l'azote ne peut être directement changé en acide nitrique dans le milieu ammoniacal résultant de la putréfaction, mais seulement dans un milieu neutre ou presque neutre.

Au contact du calcaire en excès, le carbonate d'ammoniaque ainsi produit s'oxyde en présence du ferment nitrique et donne à son tour du nitrate de chaux, troisième phase de ces transformations successives, sur laquelle nous allons revenir, car là ne s'arrête pas toujours la suite de ces réactions naturelles.

Nous avons voulu avoir la preuve expérimentale de la transformation du phosphate d'ammoniaque en brushite ou phosphate bibasique de chaux en présence du calcaire. Du phosphate d'ammoniaque très ammoniacal fut dissous dans l'eau, additionné de craie et chauffé, dans un ballon ouvert, à 85° pour hâter la réaction. On se bornait à renouveler seulement l'eau à mesure qu'elle s'évaporait. Dès le début et jusqu'à la fin, il se dégagait de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Après quatre-vingts heures, on mit fin à l'expérience. La matière pulvérulente qui restait fut lavée à l'eau, séchée à l'air et analysée. Elle présentait la composition suivante :

Craie résiduelle inattaquée.....	5.66
Phosphate tribasique de chaux.....	11.28
Phosphate bibasique $(\text{PO}^{\circ}\text{CaH})^23\text{HO}$	82.70

Le phosphate bibasique ainsi formé répondait bien à la composition de la brushite ; il se dissolvait comme elle dans le citrate d'ammoniaque ammoniacal.

Il est donc établi que le phosphate bibasique et une partie du phosphate tribasique de chaux que l'on trouve non seulement dans les phosphorites de Minerve, mais dans les guanos rocheux et dans d'autres phosphates d'origine animale (1), résultent de l'action directe sur le calcaire des phosphates d'ammoniaque d'origine bactérienne. Mais la brushite, bien plus soluble que le phosphate tribasique dans les eaux chargées d'acide carbonique, est entraînée souvent par elles, tandis que le phosphate tribasique reste en place.

L'attaque du calcaire par les eaux ammoniacales phosphatées, autrefois formées par la destruction des résidus animaux, est

(1) Non seulement on trouve de la brushite à l'état de pureté dans les guanos des Antilles et à Minerve, mais la plupart des guanos rocheux contiennent un mélange de phosphates de chaux bibasique et tribasique.

En voici, comme preuve, deux analyses de Boussingault et de Malagutti :

	Guanos rocheux des Îles Chinchas (Boussingault).	Guanos de Patagonie (Malagutti).
Phosphate tribasique de chaux.....	19.52	56.77
Phosphate bibasique de chaux.....	6.71	10.20

frappante dans nos galeries de Minerve. Partout où ces eaux ont pu séjourner, on voit les parois calcaires de la grotte attaquées suivant un niveau horizontal et transformées en phosphates sur une épaisseur de plusieurs millimètres (1). Dans les galeries profondes où les eaux ont baigné durant des siècles les blocs calcaires tombés de la voûte, ceux-ci ont été corrodés jusqu'au cœur et transformés entièrement en phosphates, s'ils n'étaient pas de trop fort volume. S'ils sont plus gros, ils ont été sur une certaine épaisseur changés en une poudre farineuse, blanche et friable de phosphates bi- et tricalciques. Mais lorsqu'on les casse, on trouve en leur centre un noyau dur de la roche nummulitique primitive, témoin irrécusable de l'origine de la chaux de ces phosphates et du mécanisme dont ils dérivent.

Cette poussière farineuse, dans laquelle ont été transformés ces blocs de calcaire, est, comme dans notre expérience de synthèse, formée par un mélange de phosphates bi- et tricalciques. En voici une analyse :

Eau avec un peu de matière organique azotée.....	21.60
Silice et argile (préexistant dans la roche primitive).	2 24
Calcaire.....	3.81
Sulfate calcique.....	3.67
Phosphate tribasique de chaux.....	31.32
Phosphate bibasique de chaux PO^1CaH	34.84
Fluorure de calcium.....	2.00
Alumine (et un peu de fer) soluble dans les acides faibles.....	0.61
Total.....	99.68

Il n'est pas douteux que cette farine cristalline de phosphates n'ait emprunté la totalité de sa chaux à la roche calcaire ainsi transformée sur place par son séjour dans les eaux qui apportaient le phosphate d'ammoniaque.

VII. *Formation des phosphates naturels d'alumine, de fer, de cuivre, etc.* — Ils se forment par le même mécanisme. Que le phosphate d'ammoniaque soit d'origine organique ou qu'il provienne des réactions du noyau central et ait été amené par des

(1) Il existe au fond des galeries un lac dont le niveau, actuellement assez bas, remontait autrefois dans les galeries supérieures, ainsi qu'on le voit à la corrosion horizontale des parois des souterrains.

eaux thermales (1), ce sel, au contact des oxydes ou carbonates de fer, de manganèse, de cuivre, en présence de l'hydrargyrite, de l'argile même, transforme ces substances en phosphates correspondants.

C'est bien par ce mécanisme que se sont formés les phosphates d'alumine de Minerve, grâce à la réaction des phosphates ammoniacaux d'origine animale sur un banc d'argile mêlé d'hydrargyrite que les eaux ont amenés par les fissures de la grotte. Il m'a été facile de reproduire expérimentalement cette synthèse. J'ai délayé 15 grammes environ d'alumine à l'état de précipité gélatineux dans une solution de phosphate d'alumine en excès, et j'ai laissé ce mélange à l'air à 30° jusqu'à dessiccation. J'ai lavé alors complètement le résidu à l'eau, je l'ai redissous dans l'acide chlorhydrique étendu, et de cette solution j'ai précipité à froid par l'acétate sodique en excès le phosphate d'alumine qui s'était formé. Je me suis ainsi assuré que toute l'alumine employée avait disparu, transformée à la température ambiante en phosphate d'alumine par le phosphate d'ammoniaque dissous. L'analyse de cette substance, après dissolution, précipitation et dessiccation dans le vide, m'a conduit à la formule $(\text{PO}_4)_2\text{Al}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qui répond à celle de la minervite.

L'argile elle-même est accessible à l'action du phosphate d'ammoniaque, mais cette action est dans ce dernier cas bien plus lente. En chauffant quatre-vingt-dix heures 11^{gr},5 de kaolin et 18 grammes de phosphate ammonique en solution, je n'ai obtenu que 0^{gr},62 de phosphate d'alumine légèrement basique.

Les faits précédents expliquent la genèse des phosphates d'alumine naturels. Ils donnent aussi la clef des phénomènes qui se passent dans le sol arable partout où la matière azotée détruite par les ferments bactériens rencontre le calcaire et l'argile. L'acide phosphorique préexistant et celui qui se forme alors par oxydation attaquent ces roches et les transforment en phosphates de chaux et d'alumine. La facile solubilité de ce dernier dans les lessives alcalines faibles permet de s'assurer de sa présence dans le sol. Voici comme exemple, deux dosages d'acide phosphorique

(1) On sait que les sels ammoniacaux se rencontrent dans les eaux venues des profondeurs et dans les gaz volcaniques. Il paraît aussi très probable que les phosphures métalliques du noyau central peuvent, sous l'influence de l'eau ou des oxydes métalliques, donner de l'acide phosphorique, phénomène qui se produit du reste pendant l'affinage de la fonte dans les fours Bessemer et Martin.

que j'ai faits sur deux terres fort dissemblables :

	Terre calcaire de Grignon (sans engrais).	Terre de la Limagne d'origine volcanique (sans engrais).
P ² O ⁵ total.....	0,69	2,16
P ² O ⁵ uni à la chaux ..	0,61	2,09
P ² O ⁵ uni à l'alumine.....	0,08	0,07

Pour 1000 parties de terres séchées à l'air.

J'ai fait enfin la remarque que le phosphate d'alumine est très soluble dans le lactate d'ammoniaque, surtout s'il est ammoniacal, l'un des plus importants produits de la fermentation bactérienne des matières animales, et en général que ce phosphate se dissout dans les sels ammoniacaux des acides-alcools. Cette solubilité dans les sucs du terreau contribue à la facile assimilation du phosphate d'alumine par les plantes.

Le *phosphate ferreux* peut se produire à son tour par l'action des phosphates d'ammoniaque sur le carbonate ferreux, ainsi que je m'en suis directement assuré, et c'est là certainement l'une des origines, la principale, je pense, de la vivianite $(\text{PO}_4)_3\text{Fe}^3, 8\text{H}_2\text{O}$ et de la dufrénite (phosphate ferroso-ferrique hydraté) substances signalées dans les terrains d'origine ignée aussi bien que dans les coquilles, les os fossiles et jusque dans la vase des marais.

L'expérience suivante éclaire le mécanisme de cette formation. 8 grammes de sidérose presque blanche des Pyrénées (Mine de Ria) finement porphyrisée ont été mis en suspension dans de l'eau privée d'air et additionnée d'un excès de phosphate d'ammoniaque. On chauffa deux cent dix heures à 83°, pour hâter la réaction qui est très lente. Dès le début, et jusqu'à la fin il se dégagait de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. On recueillit ensuite rapidement, lava et sécha sur des briques poreuses et dans le vide la matière presque blanche restée insoluble. Elle répondait très approximativement à la composition de l'hydrate $(\text{PO}_4)_3\text{Fe}^3, 6\text{H}_2\text{O}$ qui ne diffère de la vivianite $(\text{PO}_4)_3\text{Fe}^3, 8\text{H}_2\text{O}$, que par 2H₂O différence qui s'explique par la dessiccation de notre produit dans le vide. Voici les nombres :

	Trouvé.	Calculé pour $(\text{PO}_4)_3\text{Fe}^3, 6\text{H}_2\text{O}$.
Eau.....	22.31	23.17
P ² O ⁵	30.69	30.47
Fe.....	38.12	36.05
CO ²	0.37	0.00
O par différence.....	10.51	10.30

Quant aux *phosphates de cuivre* nous nous sommes assuré que des réactions analogues aux précédentes se produisent entre le phosphate d'ammoniaque et les oxyde et carbonate de cuivre. On s'explique donc que le phosphate de ce métal accompagne souvent le phosphate de chaux et la vivianite dans la turquoise, l'odontolite etc. C'est ainsi que doivent se produire également la libéthénite $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}^3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la lunité $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}^3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

VIII. *Nitrifications qui accompagnent la phosphatisation.* —

Presque toutes les phosphorites d'origine organique contiennent une petite proportion de nitrates et de matière organique azotée. On a vu, en effet, que dissous par les eaux le phosphate d'ammoniaque attaque la roche calcaire et donne du phosphate calcique et du carbonate ammonique qui, au contact du ferment nitrique et dans un milieu rendu neutre ou presque neutre grâce au carbonate de chaux en excès, se transforme en nitrate de chaux. Sa grande solubilité fait que ce dernier sel est entraîné par les eaux souterraines à moins de conditions spéciales de sécheresse telles que celles que l'on rencontre dans certaines cavernes du Kentucky où on le recueille directement.

Mais dans les déserts arides qui séparent le Chili du Pérou ce nitre calcaire a subi une dernière transformation. Sur un sol aride peu perméable, imprégné de sel marin, qui souvent y forme des bancs exploitables, le nitrate de chaux s'est autrefois produit par oxydation en présence du ferment nitrique des produits de décomposition des déjections d'oiseaux de mer qui viennent encore à cette heure nicher dans ces régions montagneuses. Dans ces pays où il ne pleut jamais, mais où les rosées et l'humidité de l'air sont abondantes, le nitrate de chaux autrefois formé s'est liquéfié peu à peu, grâce à son hygrométrie et s'est répandu dans le sol. Il y a rencontré le sel marin, et du contact de ces deux substances est résulté du chlorure de calcium et du nitrate de soude. C'est ce dernier sel qui, mélangé au chlorure de sodium excédant, forme la roche nitrée et salée, ce *caliche* du désert de Tarapaca ou de la presqu'île de Mezillones, que l'on exploite aujourd'hui pour son nitre et son iode.

Je me suis directement assuré que la réaction du nitrate de chaux ou même du nitrate d'ammoniaque sur le sel marin en présence de la craie donne bien naissance au nitrate de soude (1). Ces

(1) M. Müntz, dans un mémoire publié aux *Annales de chimie et de physique* (6^e série, t. 11, mai 1887), travail que je n'ai connu que dernièrement, a déjà observé la transformation du nitrate de chaux en nitrate de soude sous l'influence du sel marin. Il a de plus démontré que les iodures et

trois substances imprégnées d'eau ont été chauffées douze jours vers 80°. La masse reprise par l'eau a laissé la craie insoluble. La solution étant évaporée, l'alcool à 90° enlève l'azotate de chaux excédant et le chlorure calcique formé. Il reste un mélange d'azotate sodique et de sel marin, qu'on sépare en reprenant plusieurs fois par l'eau bouillante d'où le sel marin cristallise d'abord. Les eaux-mères donnent un mélange de 25 parties environ de sel marin pour 75 parties de nitrate de soude. Une nouvelle cristallisation enrichit ce sel à 91,5 0/0. Je l'ai définitivement caractérisé par l'analyse directe et par la mesure de l'angle $p. p = 106^{\circ}3$ de son rhomboèdre.

On ne saurait douter que les nitres du Pérou ne se soient ainsi formés. D'une part on trouve dans toute cette région les *salares* ou salines naturelles provenant d'anciens lacs salés évaporés par le soleil et à peine recouverts de quelques pouces de terre; de l'autre, on rencontre souvent, sous ces couches de sel, d'anciens bancs de guano en partie transformés, témoins de l'origine de l'azote de ces nitrières. Enfin, les iodates, le plus généralement mêlés de sulfates, qui accompagnent ces nitres, témoignent à leur tour que ces dépôts sont bien les produits de la décomposition et de l'oxydation consécutive des déjections d'oiseaux de mer qui, nourris d'algues et de mollusques marins riches en iode et en brome, ont fourni la matière organique dont l'oxydation par les ferments aérobies a donné les iodates et bromates qu'on retrouve dans ces nitres.

Les acides nitrique, iodique, phosphorique et sulfurique unis à des bases diverses soit dans ces nitres, soit dans les phosphoguanos, se présentent donc ici comme les quatre termes nécessaires de l'oxydation des éléments correspondants : azote, iode, phosphore et soufre, associés à une époque lointaine dans les matériaux organiques qui ont autrefois servi de pâture aux oiseaux de mer.

N° 174. — Nomenclature des composés uréiques;
par M. L. MAQUENNE.

Les alcoylurées et quelques uréides simples, tels que l'acétylurée et ses homologues, sont jusqu'à présent les seules combinaisons uréiques qui aient été soumises à une véritable

bromures donnent, sous l'influence du ferment nitrique, des iodates et bromates, sels qu'on retrouve dans les nitres du Chili; mais il attribue à la concentration d'anciens marais salants l'enrichissement en brome et iode des eaux salées d'où proviendraient les nitrates.

nomenclature ; les autres, c'est-à-dire la plupart des produits de condensation de l'urée avec les acides, les aldéhydes et les acétones, sont encore désignées partout sous des noms irréguliers, qui jamais n'indiquent nettement leur constitution moléculaire et quelquefois n'en rappellent même pas l'origine.

Au congrès international de Genève, la nomenclature des uréides n'a été l'objet d'aucune étude spéciale, et l'on s'est contenté, à ce sujet, d'approuver le rapport de la sous-commission parisienne, qui maintenait les règles en usage pour la nomenclature des alcoylurées et proposait d'appeler *acides uréiques* les uréides qui possèdent une ou plusieurs fonctions acides vraies (§ 37 et 37 bis).

Cette expression nouvelle est avantageuse, dans le langage courant, en ce sens qu'elle permet de distinguer les uréides carboxylés de ceux qui, comme l'acide parabanique $\text{CO} \begin{array}{l} \text{AzH-CO} \\ | \\ \text{AzH-CO} \end{array}$ ou

l'acide barbiturique $\text{CO} \begin{array}{l} \text{AzH-CO} \\ \text{AzH-CO} \end{array} \text{CH}_2$, doivent leurs propriétés acides à la situation relative des groupes CO dans leur molécule, mais il est évident qu'elle ne saurait mieux que la vieille dénomination d'*uréide* servir de base à un système de nomenclature quelconque, car, pour définir avec exactitude la constitution si complexe de tous ces corps, il faut nécessairement plus de deux mots.

A notre avis, la question ne peut être résolue que par la création de noms appropriés à chacune des fonctions ou plutôt à chacune des formes moléculaires qui caractérisent les différentes espèces d'uréides ; toute la difficulté réside dans le choix de ces noms qui, pour ne pas surcharger inutilement le vocabulaire chimique, devront être aussi clairs et aussi expressifs que possible.

Le projet que nous avons l'honneur de présenter ici nous paraît satisfaire à cette condition, en rattachant la nomenclature des uréides à celle des ammoniacques composées.

On sait que les uréides se rapprochent des dérivés de l'ammoniaque par leurs modes de production et de dédoublement ; d'autre part, il est facile de voir que, sous le rapport de leur structure moléculaire, on peut les rapporter tous à cinq types distincts qui répondent à autant de familles d'ammoniacques composées. Or, parmi ces dernières, quatre sont régulièrement nommées ; ce sont : les *amines*, les *amides*, les *imines* et les *imides* ; rien n'est plus simple que d'adopter les mêmes désinences pour représenter les fonctions analogues dans la série uréique et, faisant précéder ces

désinences du préfixe *ur*, qui se définit de lui-même, nous pouvons, sur cette seule analogie, constituer déjà quatre classes d'uréides, sous les noms caractéristiques de *uramines*, *uramides*, *urimines* et *urimides*.

Quant à la cinquième famille, qui comprend tous les corps dans lesquels le groupe ammoniacal ou urée est compris, en cycle, entre un carbonyle et un reste de méthyle, CH^2 , CH ou C , elle n'a pas encore reçu de nom systématique ; pour combler cette lacune, nous proposons d'appeler les corps ainsi constitués *aminides* et *uraminides*, par abréviation de *amines-anhydrides* et *uramines-anhydrides*.

Si l'on adopte ces noms, qui sont en réalité les seuls, dans toute cette nomenclature, dont le sens nécessite une définition préalable, on arrive sans peine à classer tous les uréides connus, et cela de la manière la plus naturelle et la plus explicite, puisque la seule consonnance des expressions employées rappelle aussitôt un arrangement moléculaire qui est connu dans la série de l'ammoniacal.

DÉRIVÉS AMMONIACALX.		DÉRIVÉS URÉIQUES.	
Amines	$\text{R}-\text{CH}^2-\text{AzH}^2$.	Uramines	$\text{R}-\text{CH}^2-\text{AzH}-\text{CO}-\text{AzH}^2$.
»	»	Déhydrouramines	$\text{R}-\text{CH}=\text{Az}-\text{CO}-\text{AzH}^2$.
Amides	$\text{R}-\text{CO}-\text{AzH}^2$.	Uramides	$\text{R}-\text{CO}-\text{AzH}-\text{CO}-\text{AzH}^2$.
1.1-Imines	$\text{R}-\text{CH}=\text{AzH}$.	1.1-Urimines	$\text{R}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.
1.2-Imines	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} \text{AzH}$.	1.2-Urimines	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2-\text{AzH} \\ \text{CH}^2-\text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.
»	»	1.1-Déhydrourimines	$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.
»	»	1.2-Déhydrourimines	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{Az} \\ \text{CH}^2-\text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.
Imides	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzH}$.	Urimides	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{AzH} \\ \text{CO}-\text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.
Aminides	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzH}$.	Uraminides	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{AzH} \\ \text{CH}^2-\text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.
»	»	Déhydrouraminides	$\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{AzH} \\ \text{CH}=\text{Az} \end{smallmatrix} \text{CO}$.

Il suffira d'ailleurs de jeter les yeux sur le tableau précédent,

dans lequel on a mis en regard les combinaisons correspondantes de l'ammoniaque et de l'urée, pour en avoir immédiatement la preuve.

Pour passer maintenant de cette classification à une nomenclature proprement dite, on n'a qu'à mettre le nom de famille de l'uréide en préfixe devant celui de l'hydrocarbure qui forme le squelette de la molécule, conformément aux règles en usage dans la série de l'ammoniaque : si l'on a soin de numérotter l'hydrocarbure et de distinguer les deux groupes amigènes de l'urée par les lettres *a* et *b*, ainsi que le fait déjà M. Franchimont, aucune confusion n'est possible, même entre produits très voisins.

Exception sera faite pour les alcoylurées (*uramines*) à fonction simple, qui peuvent sans inconvénient garder leurs anciens noms; on continuera donc à dire *éthylurée*, *diéthylurée*, etc., comme on dit *éthylamine* et *diéthylamine*. Dans tous les autres cas, la fonction *uramine* sera exprimée en préfixe, de même que la fonction *amine* dans les dérivés ammoniacaux complexes.

Toutes les considérations qui viennent d'être exposées à propos des uréides sont applicables sans restriction aux dérivés du biuret (*uramido-amido-méthane*); on pourra donc également, si l'on convient de conserver le nom simple de *biuret*, classer tous ces corps en *biuramines*, *biuramides*, *biurimines*, *biurimides* et *biuraminides*, et par suite les soumettre aux mêmes règles de nomenclature (1). Il conviendra alors, pour désigner la place de substitutions dans la molécule du biuret, de représenter ses trois groupes azotés par les symboles *a*, *b* et *c*.

Enfin il est possible d'étendre les mêmes principes jusqu'à la guanidine ou *iminurée* $\text{AzH}^2\text{-C(AzH)-AzH}^2$, dont les dérivés deviennent ainsi des *iminuramines*, des *iminuramides*, etc. Remarquons en passant que ces noms sont plus simples que ceux que l'on pourrait déduire de l'expression *diaminocarbo-imidine*, qui a été proposée par le Congrès de Genève (paragraphe 39).

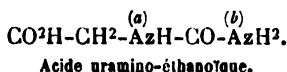
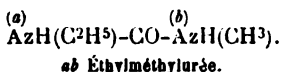
CONCLUSIONS. — En résumé, notre projet de nomenclature des combinaisons uréiques a pour principe fondamental l'analogie que présentent ces corps avec les ammoniaques composées; il est compris tout entier dans les cinq règles suivantes, qu'il serait facile de joindre aux paragraphes 37 et 37 *bis* des conventions de Genève.

(1) Il y lieu d'observer ici que ces noms ne peuvent faire double emploi avec ceux des uréides qui renferment deux restes d'urée, car on devrait dire alors *diuramine*, *diuramide*, etc.

I. — On distinguera les deux groupes azotés des combinaisons uréiques par les lettres a et b ; le groupe a sera toujours celui qui est en relation avec la chaîne la plus longue, ou avec le groupe carboné de plus haut poids moléculaire, ou enfin celui qui a subi le plus grand nombre de substitutions.

Ces symboles serviront à indiquer la place des radicaux substituants dans la molécule de l'urée ; on rejettera les anciennes expressions symétrique et dissymétrique.

II. — La nomenclature en usage pour les dérivés alcooliques de l'urée est maintenue ; dans les composés uréiques complexes, la fonction d'alcoylurée s'exprimera par le préfixe uramino. Exemples :

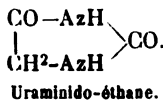
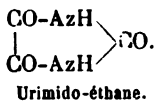
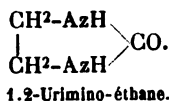


III. — Les uréides à chaîne ouverte seront appelés uramides ; la fonction correspondante sera exprimée dans la nomenclature par le préfixe uramido. Exemples :



IV. — Les composés uréiques à chaîne fermée, dont les deux atomes d'azote sont unis à des groupes carbonés autres que le carbonyle CO, prendront le nom de urimines ; ceux dont la chaîne se ferme sur deux carbonyles s'appelleront urimides, enfin on désignera sous le nom de uraminides ceux dont les azotes sont en relation, l'un avec un carbonyle, l'autre avec un reste de méthyle.

Dans la nomenclature de ces composés, on exprimera leur fonction par les préfixes urimino, urimido et uraminido. Exemples :

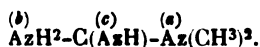


V. — Les dérivés de la guanidine ou iminurée et ceux du biuret ou uramido-amido-méthane seront soumis aux mêmes règles : on fera seulement précéder les noms indiqués ci-dessus des préfixes imino ou bi.

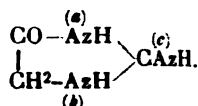
Les trois atomes d'azote de la guanidine ou du biuret seront

(1) On ne voit pas ici la distinction qui existe entre le reste de la molécule alcoolique et le reste de la molécule acide. (N. de la R.)

désignés par les symboles a, b et c, ainsi que le montrent les formules suivantes. Exemples :



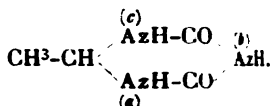
aa Diméthylguanidine.



Iminuraminido-éthane.



abc Triéthylbiuret.



1.1-Biurimino-éthane.

Ces conventions sont applicables à tous les uréides connus, sous les seules conditions que le noyau uréique ou guanidique y soit conservé, c'est-à-dire que les deux azotes s'y trouvent situés de part et d'autre d'un groupe CO, CS ou CAZH, et que toutes les autres parties de la molécule puissent elles-mêmes être régulièrement nommées.

FORMULES.	ANCIENS NOMS.	NOUVEAUX NOMS.
$\text{CO(AzH-CO-AzH}^2\text{))}^2.$	Carbonyl-diurée.	Diuramido-méthane.
$\text{AzH}^2\text{-CO-AzH-(CH}^2\text{))}^2\text{-SO}^2\text{H.}$	Acide taurocarbonique.	Acide 2-uramino-éthane-sulfonique.
$\text{AzH}^2\text{-CO-AzH-CO-CHO.}$	Glyoxyl-urée.	Uramido-éthanal.
$\begin{array}{c} \text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{AzH-CO} \\ \text{---} \text{AzH-CO} \end{array} \text{AzH.} \end{array}$	Tricarbimide.	Biurimido-méthane.
$\begin{array}{c} \text{CO-Az(CH}^2\text{)} \\ \\ \text{CH}^2\text{-Az(AzO}^2\text{)} \end{array} \text{CO.}$	Nitrométhylhydantoïne.	α -Méthyl- β -nitro-uraminido-éthane.
$\begin{array}{c} \text{CO-AzH} \\ \\ \text{CHOH-AzH} \end{array} \text{CO.}$	Acide alla turique.	Uraminido-éthanol.
$\begin{array}{c} \text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{AzH-CH-AzH} \\ \\ \text{---} \text{AzH-CH-AzH} \end{array} \text{CO.} \end{array}$	Glycolurile.	1.2-Diurimino-éthane.
$\text{CH}^2\text{-C} \begin{array}{l} \text{---} \text{Az-CO} \\ \text{---} \text{AzH-CO} \end{array} \text{AzH.}$	Acétoguanamide.	1.1-Déhydrobiurimino-éthane.
$\text{AzH}^2\text{-CO-AzH-CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{CO-AzH}^2 \\ \text{---} \text{CH}^2 \end{array}$	Uréido-propionamide.	2-Uramino-amidopropane.
$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \begin{array}{l} \text{---} \text{CO-AzH} \\ \text{---} \text{CH=Az} \end{array} \text{CO.} \end{array}$	Uracile.	1.3-Déhydrouraminido-propène.
$\begin{array}{c} \text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{AzH-CO} \\ \text{---} \text{AzH-C(CH}_3\text{)-AzH-CO-AzH}^2 \end{array} \end{array}$	Pyruvile.	1.2-Uraminido-2-uraminopropane.

FORMULES.	ANCIENS NOMS.	NOUVEAUX NOMS.
$\begin{array}{c} \text{CO-AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{AzH-C} \quad \text{CO.} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{AzH-C-AzH} \end{array}$	Acide urique.	1.3-Uraminido-2.3-urimino-2-propène.
$\begin{array}{c} \text{CO-CH}^2\text{-AzH-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CH}^2\text{-AzH-CO} \quad \text{AzH.} \end{array}$	Acétonyl-biuret.	1.3-Biurimino-propanone.
$\begin{array}{c} \text{CO-AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{AzH}^2\text{-CH} \quad \text{CO.} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{CO-AzH} \end{array}$	Murexane.	Urimido-aminopropane.
$\text{AzH}^2\text{-CO-AzH-CH}^2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH}^2.$	Tétraméthylène-méthylurée.	1 ₁ -Uramino-méthylcyclobutane.
$\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H} \\ \parallel \\ \text{CO-Az(C}^2\text{H}^2\text{)-CO-AzH}^2. \end{array}$	Acide éthylsuccinurique.	Acide α -éthyluramido-butanolique.
$\begin{array}{c} \text{CO-AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CO-CH} \quad \text{CO.} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{CO-AzH} \end{array}$	Acide acétylbarbiturique.	1.2 ₁ -Urimido-2-méthylbutanone.
$\begin{array}{c} \text{C(OH)} \begin{array}{l} \diagup \text{CO-AzH} \\ \diagdown \text{CO-AzH} \end{array} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C(OH)} \begin{array}{l} \diagup \text{CO-AzH} \\ \diagdown \text{CO-AzH} \end{array} \text{CO} \end{array}$	Alloxantine.	1.2 ₁ -3 ₁ -4-Diurimido-2.3-diméthylbutane-diol.
$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{AzH} \quad \text{AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-C-CH}^2\text{-C-CH}^2. \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{AzH} \quad \text{AzH} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array}$	Acétylacétone diurée.	2.4-Diurimino-pentane.
$\text{AzH}^2\text{-C(AzH)-Az(CH}^2\text{)-CH}^2\text{-CO}^2\text{H.}$	Créatine.	Acide α -méthyl-iminuraminio-éthanolique.
$\begin{array}{c} \text{CO-AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-Az(CH}^2\text{)} \quad \text{CAzH.} \end{array}$	Créatinine.	β -méthyl-iminuraminido-éthane.
$\begin{array}{c} \text{CH-Az(CH}^2\text{)} \\ \parallel \\ \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{Az(CH}^2\text{)-C} \\ \diagdown \text{Az}=\text{C-Az(CH}^2\text{)} \end{array} \text{CO.} \end{array}$	Caféine.	1.2-Déhydrométhylurimino-1.3 diméthylurimino-2-propène.
$\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{-AzH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-AzH} \quad \text{CS.} \end{array}$	Éthylène-thiourée.	1.2-Thiourimino-éthane.
$\text{CH}^2\text{-CO-AzH-CS-AzH}^2.$	Acétyl-thiourée.	Thiouramido-éthane.
$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{AzH-CO} \\ \diagdown \text{CO-AzH} \end{array} \end{array}$	Benzoylène-urée.	1 ₁ .2-Uraminido-méthylphène.
$(\text{C}^2\text{H}^2)^2\text{CH-AzH-CO-AzH}^2.$	Benzhydrylurée.	Uramino-diphénylméthane.

Le tableau précédent donne un aperçu des noms qui résultent de leur mise en pratique ; on remarquera que, même dans les cas les plus complexes, ces noms restent relativement courts, et que jamais ils ne peuvent donner lieu à aucune confusion ni aucune ambiguïté.

N° 172. — Sur les isomères acycliques du bornéol (suite) ;
par M. Ph. BARBIER.

Le licaréol, dont j'ai donné les propriétés chimiques et la constitution, ne se présente pas seulement sous la modification lévogyre, il existe aussi une modification dextrogyre que j'ai découverte en étudiant l'essence de coriandre.

Coriandrol ou licaréol droit. — L'essence de coriandre contient un alcool $C^{10}H^{18}O$ qui a été décrit sous le nom de *coriandrol* (1) ; on le sépare aisément des produits qui l'accompagnent à l'aide de fractionnements répétés dans le vide. La fraction bouillant entre 92° et 96° , sous une pression de 15^{mm} , à soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Matière.....	0,3285
CO_2	0,9190
H_2O	0,3420

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{18}O$.
C.....	77.47	77.9
H.....	11.7	11.6

Le coriandrol est un liquide incolore, mobile, doué d'une faible odeur de semences de coriandre, il bout à $93-94^{\circ}$ sous une pression de 15^{mm} , 5, sa densité à 0° égale 0,8820, ses indices sont :

$$n_{645} = 1,4611, \quad n_{432,6} = 1,4781,$$

à la température de 20° , 1. Son pouvoir rotatoire à la température de 20° , 4 est :

$$[\alpha]_D = + 15^{\circ} 1'.$$

Le coriandrol oxydé par le mélange chromique engendre un composé aldéhydique, le *coriandral* répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$, bouillant à $118-120^{\circ}$ sous une pression de 15 millimètres, ayant une densité à 0° de 0,9089 et dont les indices sont :

$$n_{645} = 1,4784, \quad n_{432,6} = 1,4958.$$

(1) BRUNO GROSSER, *D. ch. G.*, 1881, p. 2485.

Cette aldéhyde donne, avec le bisulfite de sodium, une combinaison cristallisée; avec l'hydroxylamine, une oxime liquide ayant pour formule $C^{10}H^{17}AzO$, dont les propriétés physiques et chimiques se confondent avec celles du licaréal.

De même que ce dernier, le coriandrol réduit facilement la dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent et fournit le sel d'argent d'un acide de formule $C^{10}H^{16}O^2$ qui paraît identique à l'acide licarique.

Les produits résultant d'une oxydation plus profonde de la molécule sont constitués par les acides acétique, formique, carbonique; comme dans le cas du licaréal, on constate l'absence de l'acide valérianique. Il se forme simultanément de l'acide térébique, mais il m'a été impossible d'isoler l'acide diméthylsuccinique signalé par M. Bruno Grosser.

Le coriandrol s'unit au brome par voie d'addition et donne un tétrabromure $C^{10}H^{18}Br^4O$ liquide non volatil sans décomposition, même sous pression réduite.

L'acide chlorhydrique gazeux réagit énergiquement sur le coriandrol avec élimination d'eau et production d'un dichlorhydrate $C^{10}H^{18}Cl^2$ liquide bouillant à $133-135^\circ$ sous une pression de 17 millimètres, dont la densité à 0° est égale à 1,0445.

Ses indices sont :

$$n_{615} = 1,4793,$$

$$n_{432,6} = 1,4928,$$

à la température de 19° , 8. Il est sans action sur la lumière polarisée. Je n'ai pas rencontré dans les produits de cette réaction le dérivé monochlorhydrique dont M. Grosser fait mention.

Ce dichlorhydrate, bouilli avec une dissolution acétique d'acétate de potassium, perd son acide chlorhydrique et met en liberté un carbure passant presque entièrement à la distillation entre $177-179^\circ$ et donnant à l'analyse les chiffres répondant à la formule $C^{10}H^{16}$.

Matière.....	0,245
CO ²	0,7915
H ² O.....	0,261

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{16}$.
C.....	88.1	88.2
H.....	11.8	11.8

Cet hydrocarbure, complètement inactif, donne un tétrabromure cristallisé fusible à $123-124^\circ$; c'est du dipentène.

Le coriandrol chauffé en vase clos à 150° pendant huit heures avec de l'anhydride acétique, perd de l'eau et donne naissance à un limonène dextrogyre en même temps qu'il se forme un éther acétique.

Le limonène ainsi produit présente les mêmes propriétés physiques et chimiques que celui qui dérive du licaréol dans les mêmes circonstances.

L'éther acétique répond à la formule $C^{10}H^{17}OC^2H^3O$ ainsi que le montre l'analyse ci-dessous :

Matière.....	0,308
CO ²	0,8270
H ² O.....	0,262

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	73.2	73.4
H.....	10.5	10.2

Cet acétate est un liquide mobile, incolore, insoluble dans l'eau, d'odeur agréable, bouillant à 134° sous une pression de 21 millimètres, sa densité à 0° est égale à 0,9368, les indices sont :

$$n_{615} = 1,4688, \quad n_{482,6} = 1,4843 \quad t = 22^{\circ}, 5.$$

La potasse alcoolique saponifie rapidement cet éther et fournit un alcool $C^{10}H^{18}O$.

Matière.....	0,307
CO ²	0,8734
H ² O.....	0,332

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	77.5	77.9
H.....	11.9	11.6

Cet alcool, que j'appellerai *licarhodol gauche*, est huileux et très semblable, comme odeur, au licarhodol droit dérivé du licaréol, il bout à 124° sous une pression de 16 millimètres et présente une densité à 0° de 0,8992 ; ses indices à la température de 23, 6 sont :

$$n_{615} = 1,4811, \quad n_{482,6} = 1,4972,$$

il est lévogyre et donne une rotation de $-2^{\circ} 24'$ sous une épaisseur

de deux décimètres. Avec le brome il fournit un tétrabromure ; il se combine à l'acide chlorhydrique et donne un dichlorhydrate offrant les mêmes propriétés que celui de coriandrol ; enfin, par oxydation, j'ai obtenu une aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ et un acide $C^{10}H^{16}O^2$ tout à fait semblables aux dérivés correspondants du coriandrol.

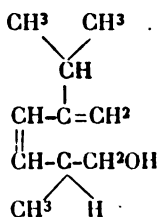
Cette dernière réaction complète les analogies qui se manifestent entre le coriandrol et le licaréol, elle montre que le coriandrol est une forme stéréoisomérique instable, susceptible de se changer en licarhodol gauche, qui est la forme stable, sous les mêmes influences que celles qui déterminent la transformation du licaréol gauche en son stéréoisomère stable le licarhodol droit.

Afin de faciliter la comparaison entre le coriandrol et le licaréol, j'ai réuni dans les tableaux ci-dessous les données physiques relatives à ces deux corps et à leurs dérivés.

	CORIANDROL.	LICARÉOL.
Point d'ébullition.....	197-198°	199°
Densité à 0°.....	0,8330	0,8819
Indices.....	$n_r = 1,4641$ $n_d = 1,4781$	1,4635 1,4775
Pouvoir rotatoire.....	+ 15° 1'	- 18° 21'
	CORIANDRAL.	LICARÉAL.
Point d'ébullition.....	118-120° $\lambda = 15^{mm}$	118-120°
Densité à 0°.....	0,9089	0,9119
Indices.....	$n_r = 1,4784$ $n_d = 1,4958$	1,4763 1,4975
	CORIANDROL dichlorhydrique.	LICARÉOL dichlorhydrique.
Point d'ébullition.....	155-157°	155-157° $\lambda = 39^{mm}$
Densité à 0°.....	1,0445	1,0447
Indices.....	$n_r = 1,4793$ $n_d = 1,4928$	1,4789 1,4926

L'examen des nombres contenus dans ces tableaux montre que les deux alcools ne diffèrent, au point de vue physique, que par le signe de leur pouvoir rotatoire : au point de vue chimique, la similitude est non moins complète ; de plus, la discussion des résultats obtenus dans l'étude qui précède conduit à représenter la

constitution du coriandrol par la formule :



qui est précisément celle du licaréol; il s'ensuit que le coriandrol n'est qu'un isomère optique du licaréol et qu'il doit être envisagé comme le licaréol droit.

En résumé, le licaréol possède la double isomérisie optique et géométrique, et il existe sous quatre modifications distinctes :

1° Le *licaréol gauche instable* de l'essence de licari kanali, dont le stéréoisomère stable est le *licarhodol droit* ;

2° Le *licaréol droit instable* de l'essence de coriandre qui a pour stéréoisomère stable le *licarhodol gauche*.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 173. — Situation industrielle et commerciale des sous-produits de la fabrication du gaz; par M. P. MALLET.

La fabrication du gaz de houille laisse entre les mains de l'usiner trois sous-produits : le goudron, l'ammoniaque et le coke. Il nous a paru intéressant de rechercher quelle est aujourd'hui la situation industrielle et commerciale de ces sous-produits.

Celle de deux d'entre eux, goudron et ammoniaque, est étroitement liée aux développements que peut prendre une industrie cousine germaine de l'industrie du gaz, la fabrication du coke métallurgique en fours clos.

Cette industrie, dans les conditions où on l'exploite maintenant, donne, en effet, naissance à des matières presque identiques à celles que nous extrayons par la distillation de la houille, et comme elle est susceptible d'en produire de grandes quantités, elle peut peser d'un grand poids sur leur marché.

Il est donc opportun de s'en préoccuper.

Il y a longtemps que l'on a songé à recueillir les sous-produits

provenant de la fabrication du coke métallurgique. Knab est un des premiers qui aient appliqué cette idée, car en 1858 il avait monté à Commentry une batterie de fours qui la mettait en pratique. Ses types de fours larges et plats, chauffés sous la sole seulement, carbonisant à basse température, ont été abandonnés; ils avaient en effet plusieurs graves défauts, celui entre autres de produire peu d'ammoniaque et des goudrons sans valeur. Ceux qui sont maintenant en usage, et qui dérivent des installations créées par MM. Carvès et C^{ie}, sont hauts, étroits, longs, carbonisent rapidement et à une température élevée. Aussi la houille qu'ils distillent donne-t-elle des sous-produits presque identiques à ceux que donne la houille dans les usines à gaz.

Toutefois, par suite de la différence qui existe entre les houilles à coke proprement dites et les houilles à gaz, ainsi que du mode de cuisson qui, dans les fours, amène la décomposition d'une partie du goudron, la proportion de ce produit y est moins élevée que dans les usines à gaz; elle descend quelquefois jusqu'à 15 kilogrammes et ne dépasse guère 35 kilogrammes par tonne.

Quant au rendement en ammoniaque, il dépend de la nature des houilles; avec certains charbons allemands, il atteint parfois jusqu'à l'équivalence de 11^{kg},5 de sulfate par tonne. Dans cette industrie, où l'on n'a pas à se préoccuper du pouvoir éclairant du gaz, où l'on peut le laver abondamment à l'eau, et même à l'acide sulfurique, il est facile de le priver des dernières traces d'ammoniaque. Pour le même motif, il est possible de le dépouiller de ses hydrocarbures les plus condensables. La quantité qu'on en extrait varie de 1 à 4 kilogrammes par tonne de houille, suivant la composition de celle-ci. Les produits obtenus sont de composition également variable, ils bouillent entre 80 et 180° et contiennent en moyenne 40 à 50 0/0 de benzine cristallisable.

Quoique les fours à sous-produits aient été conçus et étudiés en France, ils n'y ont pris jusqu'à présent qu'un développement restreint. Il en existe actuellement en fonction :

A Tamaris (Gard), Société des forges d'Alais...	35
A Bessèges — — — — —	50
A Terrenoire (Loire)	50
A Cransac (Aveyron), Mines de Campagnac....	25
A Drocourt (Pas-de-Calais)	50
Total	210

qui sont susceptibles de carboniser par an de 180 à 190,000 tonnes de houille.

En Angleterre, le nombre de fours installés est également peu important. On en comptait il y a un an :

313 du système Carvès.		
20	—	Semet-Solvay.
80	—	Bauer.

En Allemagne, au contraire, il y en a plus de 1,250 en service.

Quelles quantités de sous-produits obtiendrait-on, si l'on carbonisait dans les fours clos toute la houille destinée à fabriquer du coke métallurgique ?

En France, d'après M. Jordan, on produit actuellement environ 1,500,000 tonnes de coke métallurgique provenant de la carbonisation de 2,000,000 de tonnes de houille. En supposant des rendements de :

9 kilogrammes par tonne pour le sulfate,		
22	—	pour le goudron,
1,5	—	pour les huiles légères,

ces deux millions de tonnes seraient susceptibles de produire :

18,000 tonnes de sulfate d'ammoniaque.		
44,000	—	de goudron.
3,000	—	d'huiles légères.

En Allemagne, il y avait en 1891 en tout 15,700 fours en feu, produisant 7,700,000 tonnes de coke. Ils seraient susceptibles de donner, s'ils marchaient avec condensation et dans les mêmes conditions de rendements :

110,000 tonnes de sulfate d'ammoniaque.		
375,000	—	de goudron.
10,000 à 30,000	—	d'huiles légères.

Ces quantités sont considérables : elles égalent et dépassent même, dans certains cas, celles que produit l'industrie du gaz.

Goudron. — Le goudron aura toujours une valeur minimum en rapport avec celle des autres combustibles : elle pourrait être supérieure, si l'on réussissait à le faire employer couramment dans les industries qui manient de très hautes températures.

Pour leur production, en effet, les combustibles gazeux ou liquides, composés exclusivement d'hydrogène et de carbone, ont une valeur supérieure à celle de leur équivalent calorifique.

L'industrie éphémère de la sucraterie a employé, pendant une

partie de son existence, le goudron comme seul combustible capable de produire la décomposition du carbonate de baryte. Ce qui a existé passagèrement pour cette fabrication peut devenir définitif pour d'autres, dans la métallurgie par exemple, qui réclame des températures sans cesse croissantes.

En dehors de son emploi comme combustible éventuellement précieux, le goudron en nature n'a que des usages insignifiants, et il tire sa valeur de celle de ses sous-produits les plus importants, benzol, anthracène, brai, huiles lourdes, essences à dissolution.

L'industrie des agglomérés qui constituaient pour le brai un écoulement si assuré qu'elle appréhendait d'en manquer n'est pas en voie de développement. Ce n'est pas que la quantité de fines, et de fines maigres surtout, produites par l'exploitation des mines de houille diminue; mais on s'étudie de plus en plus et avec succès à les brûler directement.

Les chemins de fer, qui étaient des consommateurs considérables de briquettes, réussirent à s'en passer. Le foyer créé par le célèbre ingénieur Belpaire pour la combustion des menus dans les locomotives, adopté d'abord à l'État belge, au Nord belge et au Nord Français, est maintenant employé dans tous les réseaux ferrés, au moins sur une partie des machines.

Presque toutes les autres industries sont également parvenues à employer des combustibles menus au moyen soit de foyers à étages, soit de gazogènes.

Il en est résulté que les fines, autrefois délaissées, ont été de plus en plus recherchées, que leur prix s'est progressivement élevé, et que les mines ont moins d'intérêt à les transformer en agglomérés.

Ce n'est pas à dire que ceux-ci doivent être abandonnés. Ils rendent de sérieux services sous forme de combustibles spéciaux, tels que le charbon de Paris, briquettes perforées, boulets ovoïdes; ils sont précieux notamment dans la marine, pour leur commodité de manutention et d'arrimage. Mais il est indiscutable que les types actuels d'appareils à brûler les menus étant de plus en plus employés et perfectionnés, réduiront l'emploi des agglomérés.

Pendant bien longtemps on a méconnu les propriétés antiseptiques des huiles lourdes de houille et tout le parti que l'on peut en tirer pour la conservation des bois. Les chemins de fer de l'État belge et l'Administration des ponts et chaussées néerlandaise ont été les premiers à les appliquer pour l'injection soit des traverses, soit des bois de digues. Les chemins de fer français ont tenu pour

le sulfate de cuivre jusqu'en 1865 environ, mais à partir de cette date ils l'ont successivement abandonné, et maintenant les compagnies injectent à l'huile lourde de houille toutes leurs traverses de bois tendre, et même une partie de leurs traverses de bois dur. Seule, l'Administration des chemins de l'État emploie le chlorure de zinc. Mais ce procédé n'est pas appelé à se généraliser, parce qu'il donne des résultats bien inférieurs au créosotage, et parce que le zinc, qui se raréfie, augmentera très probablement de prix.

Comme la quantité de bois employée augmente assez rapidement par suite de l'extension des réseaux ferrés et du rapprochement des traverses, on devrait pouvoir considérer que l'injection constitue pour les huiles lourdes un emploi des plus assurés. Mais il ne faut pas perdre de vue que l'on fait les plus grands efforts pour remplacer les traverses en bois par les traverses métalliques, que celles-ci ont déjà été employées en Europe dans d'importantes proportions, et qu'on arrivera peut-être à diminuer les défauts que les ingénieurs français leur reprochent à juste titre.

Si elles supplantaient définitivement les traverses en bois, les huiles lourdes en seraient à nouveau réduites à servir au chauffage, et diminueraient notablement de valeur.

La fabrication des couleurs a ouvert, il y a une trentaine d'années, aux produits du goudron les plus brillants horizons. Les benzols, qui ont été d'abord les seuls employés à leur fabrication, et qui en sont restés le principal élément, ont atteint à cette époque une valeur énorme. Cette valeur, pour s'être atténuée, n'en était pas moins restée satisfaisante jusque dans ces dernières années, où elle s'est effondrée. Il en a été de même pour l'anthracène.

Depuis 1872 jusqu'en 1886, le prix des benzols, à Paris, avait oscillé entre 108 et 300 francs les 100 kilogrammes. Depuis 1886 il oscille entre 100 et 45.

De 1872 à 1882, le prix de l'anthracène avait varié de 6 à 13 francs le kilogramme; depuis 1882, il est en moyenne de 3 francs.

La benzine, pour dissolution et dégraissage, est descendue progressivement pendant la même période de 120 francs à 50 francs, les 100 kilogrammes.

Il est probable que l'on s'adressera encore pendant longtemps aux dérivés du goudron pour la production des couleurs actuellement usitées; il est possible que l'on en extraira de nouvelles; il est possible également que l'on trouve à ces corps de nouveaux usages, comme on a assez récemment employé l'acide picrique à la fabrication des explosifs; mais il serait téméraire de l'affirmer, comme il eût été téméraire d'affirmer, il y a trente-cinq ans, que

On emploierait toujours la garance et l'orseille. En tout cas, il est probable que les hauts cours ne se pratiqueront plus, surtout pour les benzols. Ceux-ci, en effet, sont produits par la fabrication du coke de four en quantités toujours croissantes et pourraient être demandés avec avantage, si leur prix s'élevait notablement, à la pyrogénéation des parties lourdes de pétroles russes. .

En résumé, qui voudra agir prudemment devra compter que les principaux dérivés du goudron tendront vers des cours moyens plus bas que ceux des dernières années et que le goudron les suivra forcément.

Ammoniaque. — L'ammoniaque est consommée en grand sous ses formes suivantes :

- Alcali volatil ou ammoniaque caustique ; ammoniaque anhydre ;
- Chlorhydrate d'ammoniaque ;
- Nitrate d'ammoniaque ;
- Eaux concentrées ;
- Sulfate d'ammoniaque.

L'*alcali volatil*, qui constituait autrefois le débouché le plus considérable de l'ammoniaque, a perdu beaucoup de son importance. Plusieurs des fabrications qui l'employaient ont presque disparu, telle la fabrication de l'orseille.

Quelques nouvelles se sont cependant créées comme celle de la glace artificielle, qui tendra très probablement à s'accroître pour deux raisons. Les machines à ammoniaque qui sont maintenant les meilleures machines à froid, remplaceront progressivement les autres ; le nombre des machines frigorifiques augmentera assez rapidement, parce que l'on crée tous les jours de nouveaux emplois du froid artificiel. Mais la consommation en ammoniaque des machines frigorifiques est si faible qu'elles ne constitueront jamais qu'un écoulement insignifiant.

Le *chlorhydrate d'ammoniaque*, qui n'avait que des emplois très restreints, en a trouvé un quelque peu plus large depuis l'invention des piles Leclanché que la télégraphie et la téléphonie emploient en nombre considérable.

Mais là encore les quantités mises en jeu sont et ne peuvent être que modestes ; elles peuvent devenir nulles, si l'on découvre une pile préférable à la pile Leclanché.

Le *nitrate d'ammoniaque*, tout récemment encore, n'était qu'un produit de laboratoire ; il a pris une petite place dans l'industrie depuis qu'il entre dans la composition des explosifs.

Les *eaux concentrées* sont consommées presque exclusivement,

comme tout le monde le sait, par la fabrication de la soude à l'ammoniaque, qui a pris un très grand développement, et qui est appelée à se développer encore.

Néanmoins, si cette industrie constitue pour les industries du gaz et du coke un client très intéressant, elle n'est pas et ne sera pas un consommateur de premier ordre.

En effet, on a fabriqué en France en 1891, d'après les statistiques officielles, 196,583 tonnes de carbonate de soude dont 116,323 par le procédé à l'ammoniaque. En admettant que la quantité d'ammoniaque nécessaire à la fabrication d'une tonne de sel de soude varie de 6 à 10 kilogrammes et soit en moyenne de 8 kilogrammes, cette industrie, en 1891, a dû consommer 930,000 kilogrammes d'ammoniaque environ; et si tout le sel de soude eût été fabriqué par le nouveau procédé, elle eût consommé 1,562,664 kilogrammes.

C'est peu par rapport aux emplois possibles de sulfate d'ammoniaque.

Sulfate d'ammoniaque. — Il y a trente-cinq ans à peine, le sulfate d'ammoniaque n'avait pas d'autre usage industriel que celui de la fabrication de l'alun ammoniacal. Maintenant l'alun est de moins en moins utilisé, et une partie de celui qui est fabriqué encore, l'est sous forme d'alun de potasse.

Par contre, à cette époque, le sulfate d'ammoniaque était à peine employé comme engrais chez nous, et nous commençons seulement à en vendre à l'agriculture anglaise.

Dès que nos cultivateurs ont reconnu ses avantages, ce qui ne s'est pas fait sans peine, ce produit a été recherché avec avidité. Aussi, à partir de 1868, au lieu d'être exportateurs, nous devenions importateurs, et les prix du sulfate d'ammoniaque s'élevaient rapidement de 28 à 50 francs les 100 kilogrammes, taux auquel ils se maintenaient à peu près jusqu'en 1882.

Il est probable qu'ils seraient encore à ce chiffre et qu'ils l'auraient même dépassé si l'agriculture, à cette époque, n'avait pas trouvé dans le nitrate de soude une nouvelle source d'azote qui fit tomber presque immédiatement le prix du sulfate de 50 à 30 francs. Je vous demande la permission de vous dire quelques mots de ce redoutable concurrent du sulfate d'ammoniaque.

Le nitrate de soude pur contient 16,47 0/0 d'azote, le sulfate d'ammoniaque en contenant 21,21 0/0. C'est donc un engrais azoté fort riche.

Dans certains cas il est inférieur au sulfate, dans d'autres il lui est supérieur; dans l'ensemble, ils sont équivalents.

Les gisements de nitrate de soude de l'Amérique du Sud, situés sur des territoires appartenant autrefois au Pérou, sont connus commercialement depuis 1830, et ont commencé à être exploités depuis 1834. Le produit de l'extraction n'a servi pendant longtemps qu'aux industries chimiques et notamment à la fabrication de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, du nitrate de potasse.

L'exportation totale des lieux de production s'est élevée progressivement de :

16,500 tonnes par an en 1836	
à 110,500	— en 1865
et à 200,000	— en 1872

C'est à cette époque que l'agriculture européenne a commencé à l'employer ; aussi la production a-t-elle progressé rapidement.

Elle est devenue égale à

En 1873	225,000 tonnes
En 1875	325,000 —
En 1885	430,000 —
En 1889	932,000 —

Et cependant, depuis 1880, le Chili, qui s'est approprié, par droit de conquête, les terrains nitratiens, a frappé le nitrate de soude d'un droit d'exportation de 6 fr. 24 par 100 kilogrammes. Non seulement ce droit élevé n'a pas arrêté l'accroissement rapide de la consommation, mais il n'a pu entraver l'abaissement du prix de vente. Celui-ci, qui avait oscillé entre 29 fr. 50 et 44 fr. 50 les 100 kilogrammes sur wagon Dunkerque, de 1867 à 1879, est descendu à :

	fr. c.
En 1880	38 "
En 1882	36 50
En 1882	30 50
En 1883	29 50
En 1884	23 "
En 1889	19 60

Il y a quelques années les quantités exportées se répartissaient comme suit entre les différents pays du monde :

Allemagne.....	35 %
France.....	26
Belgique.....	12
Angleterre.....	12
Pays-Bas.....	12
États-Unis.....	8
Autres.....	3

D'après M Legrand, auquel je dois la plupart des renseignements que je possède sur cette question, la Belgique consomme, à égalité de surface territoriale, 6 fois plus de nitrate que l'Allemagne, 9 fois plus que la France, 11 fois plus que l'Angleterre, et le même ingénieur estime que la Belgique, l'Allemagne, la France et l'Angleterre ne consomment encore respectivement que le $\frac{1}{6}$, le $\frac{1}{36}$, le $\frac{1}{54}$, le $\frac{1}{66}$ de la quantité qu'elles pourraient employer avec profit.

Si les progrès de l'agriculture amenaient dans les pays susvisés de tels besoins, leur consommation dépasserait 30,000,000 de tonnes par an; les autres pays, en Europe et hors d'Europe, deviendraient également consommateurs, et le total des besoins atteindrait un chiffre colossal. L'agriculture manifesterait-elle jamais de pareils appétits? Rien n'est moins sûr. Mais en approchant-elle, même à distance, ce ne serait que très progressivement. L'exportation a mis 40 ans à décupler; on peut donc compter que, pendant bien longtemps, elle sera inférieure à 10,000,000 de tonnes. En supposant qu'elle atteigne ce chiffre considérable qui correspondrait à une moyenne annuelle de 6,000,000 de tonnes pour une bien longue période, combien faudrait-il de temps, pour épuiser les gisements de l'Amérique du Sud, en admettant que l'on n'en découvre pas d'autres? D'après les calculs de M. Legrand, la puissance des gisements situés dans les déserts de Tarapaca et d'Acatama peut être évaluée à 250,000,000 de tonnes. Il faudrait donc 40 années d'une exploitation de 6,000,000 de tonnes pour les épuiser.

Ce ne sera donc pas la raréfaction du nitrate de soude qui en relèvera le prix. Quant à une entente entre les producteurs, elle est bien difficile pour être durable.

Or, tant que le nitrate de soude sera bon marché le sulfate d'ammoniaque le suivra. La consommation industrielle de l'ammoniaque est trop faible par rapport à une production sans cesse croissante, pour que ce corps puisse avoir un cours indépendant de sa valeur comme engrais.

L'Angleterre seule, qui produisait déjà 75,000 tonnes de sulfate d'ammoniaque en 1883, en a fabriqué 157,000 en 1892. Sur ces 157,000 tonnes :

112,000 tonnes	provenaient	des usines à gaz.
12,000	—	des hauts fourneaux.
28,000	—	de la distillation des schistes.
5,000	—	des fours à coke.

Si tous ceux du Royaume-Uni recueillaient leurs sous-produits, il en résulterait une augmentation de production de sulfate d'ammoniaque colossale.

En rapprochant ce chiffre de celui que les Allemands sont susceptibles de fabriquer, en considérant que l'Autriche-Hongrie, la Russie, l'Espagne, les États-Unis peuvent devenir des producteurs importants, on se rend compte de la quantité énorme d'ammoniaque qui peut être déversée sur le marché. Aussi, malgré toutes les surprises auxquelles donnent lieu les industries chimiques, on peut dire sans crainte d'exagération, qu'aucune d'elles ne sera jamais susceptible d'absorber l'ammoniaque qui peut être produite.

Coke. — Le principal des sous-produits est le coke. Son importance est majeure, puisque, dans quelques cas, sa valeur vénale est égale à la moitié de celle du gaz que l'on extrait commercialement d'une même quantité de houille. Les gaziers ont donc un intérêt de premier ordre à étudier les moyens d'en tirer le meilleur parti possible et à examiner attentivement les éléments qui peuvent influencer sur le profit qu'il leur procure.

Il y a trente ans, il eût été impossible à l'industrie du gaz d'écouler les quantités de coke qu'elle produit actuellement. A cette époque en effet, en province surtout, l'usage de ce combustible était peu répandu dans la clientèle domestique, qui ne savait pas le brûler et qui n'avait pas été mise à même de l'employer dans de bonnes conditions. L'industrie elle-même, sauf la chaux-fournerie, hésitait presque toujours à s'en servir, fût-ce à un prix inférieur à celui de la houille.

Depuis, la clientèle domestique s'y est largement accoutumée, surtout parce qu'on le lui a présenté sous une forme convenable et qu'on a mis à sa disposition des appareils appropriés à son emploi.

La Compagnie parisienne du gaz, dès ses débuts, a beaucoup fait dans cette voie; la première peut-être, elle a étudié et propagé des appareils spéciaux. Plus tard, les grilles garnies de terre réfractaire, et enfin les poêles à combustion lente ont été de très utiles auxiliaires. Malgré toutes les attaques dont ces appareils ont été l'objet, une seule maison en a fabriqué et vendu 175,000 dans les cinq dernières années.

L'industrie, de son côté, emploie des quantités importantes de coke pour les usages variés.

La Compagnie du gaz de Marseille, qui, dès sa création, en a usé pour ses établissements métallurgiques, en passe actuelle-

ment 10,000 tonnes par an dans ses hauts fourneaux de Saint-Louis, à raison de 40 0/0 environ du coke total. Pour qui connaît la réputation méritée de ses produits c'est un fait très intéressant à retenir et à publier qu'ils sont obtenus partiellement au coke de gaz. Dans la Loire, certains hauts fourneaux en consomment à raison de 30 0/0 du combustible total.

Plusieurs compagnies de chemins de fer l'ont substitué au coke de four pour le chauffage de leurs locomotives de banlieue. Les cinq grandes compagnies, qui ont tête de ligne à Paris, en brûlent pour cet usage de 75,000 à 80,000 tonnes par an.

De grandes usines métallurgiques s'en servent dans leurs gazogènes; de nombreux établissements l'ont adopté pour leurs feux de forge, et, en dehors de ces usages spéciaux où on le recherche pour ses qualités particulières, il peut maintenant, si l'on s'en donne la peine, trouver écoulement presque assuré chez beaucoup d'industriels pour le chauffage, au moins partiel, de la plupart des générateurs à vapeur, à un prix équivalent à celui de la houille.

Si les usines à gaz avaient autrefois beaucoup de peine à écouler leur coke, elles ne tiraient presque aucun parti de leur poussier. Quelques-unes en vendaient de fort modestes quantités aux chaudierniers, mais la plupart ne lui trouvant pas d'emploi, le donnaient ou en faisaient du remblai. Depuis quelques années, grâce aux travaux de plusieurs ingénieurs, nous commençons à brûler du poussier dans nos foyers à grilles et dans nos foyers gazogènes.

D'autre part, grâce à la généralisation des grilles à gradins (système Godillot), des foyers à étages et des foyers soufflés (système Michel Perret, Robin) l'industrie le brûle en quantités importantes, soit mélangé à des fines grasses, soit même seul. M. Robin a installé à Paris seulement 500 foyers à étages destinés au chauffage des édifices publics ou privés et 1,400 en province ou à l'étranger. — Et même dans certaines installations de générateurs à vapeur, où l'on a donné aux grilles des surfaces considérables en même temps que l'on a réduit l'écartement des barreaux, on brûle, sans soufflerie, un mélange contenant jusqu'à 70 0/0 de poussier. La raffinerie Say a monté 68 chaudières d'une surface de chauffe totale de 15,440 mètres carrés, fonctionnant dans ces conditions.

Ces applications permettent de conclure, sans beaucoup d'optimisme, que le poussier de coke pourra se vendre partout et avant longtemps à un prix acceptable.

Voilà un ensemble de faits qui sont sans conteste très favo-

rables à l'industrie du gaz, mais il en est d'autres dont la signification est opposée.

Les poêles mobiles, qui ont contribué à développer la consommation du coke, lui ont suscité la concurrence de l'anhracite qui, jusque-là n'était employé que par un petit nombre d'industries; et maintenant l'on brûle ce combustible ou des houilles extra-maigres, non seulement dans les poêles mobiles, mais dans presque tous les foyers qui étaient naguère exclusivement alimentés au coke. Heureusement pour l'industrie française, les véritables anhracites, comme ceux du pays de Galles, de Norvège et de Russie, qui contiennent 5 à 7 0/0 de matières volatiles et 2 à 2,5 de cendres coûtent cher. Ils reviennent à Paris, octroi non compris, à environ 50 francs la tonne. Certains négociants, pour les vendre meilleur marché, ont tenté de les mélanger avec des houilles très maigres contenant de 12 à 15 0/0 de matières volatiles; mais ces mélanges ont produit de mauvais résultats, et discréditeraient l'anhracite s'ils continuaient à être pratiqués.

Quoique les foyers à étages écoulent de sérieuses quantités de poussier de coke, nous devons considérer que tous les foyers destinés à chauffer l'ensemble des édifices sont les adversaires du coke, parce que ce sont des foyers industriels et qu'ils suppriment les foyers d'appartement, auxquels le coke convient spécialement. Toutefois, si l'on tend à généraliser ce mode de chauffage, comme, économique et rationnel, on ne le fait qu'avec lenteur, on l'applique seulement aux constructions nouvelles et parmi celles-ci aux maisons d'habitation très aisées ou aux édifices publics.

Le plus sérieux adversaire de l'élévation du prix du coke ce sont les gaziers eux-mêmes, par l'ardeur qu'ils mettent à accroître la consommation du gaz.

Il est à craindre en effet que l'abondance croissante de ce combustible ne lui crée un jour une situation commerciale semblable à celle qui lui est faite dans le Royaume-Uni. A Paris déjà, les statistiques prouvent que la Compagnie parisienne livre à l'industrie plus de 50 0/0 du coke qu'elle sort de ses usines.

N° 174. — Fabrication de l'encre pour la taille douce;
par M. A.-M. VILLON.

Encre pour la taille douce. — L'encre pour la taille douce se prépare comme l'encre typographique, avec cette seule différence que le vernis doit être moins cuit. Pour les détails des opérations, le lecteur se reportera à ce que nous avons dit pour les *encres typographiques*; ici, nous ne décrirons que les particularités. Nous

donnerons d'abord la manière de fabriquer l'encre d'après l'ancienne méthode, qui est toujours en usage, puis nous indiquerons les perfectionnements qu'on y a apportés ces dernières années.

Ancienne méthode. — On se sert d'huile de lin vieille, ou d'huile de noix, que l'on cuit de différentes manières, de façon à obtenir : 1° *l'huile claire*; 2° *l'huile forte*; 3° *l'huile grasse*.

L'huile claire est obtenue en chauffant l'huile de lin dans une marmite pouvant en contenir 25 litres environ, jusqu'à ce qu'elle s'enflamme ou qu'elle dégage des vapeurs blanches que l'on enflamme avec un papier allumé.

Après cinq minutes de feu, la masse d'huile est remuée une minute ou deux, et la marmite est retirée du foyer, placée dans un brasier rempli de cendres et on laisse brûler l'huile encore pendant quelques minutes. Après cela, on y plonge une tranche de pain rassis, que l'on maintient avec des pincettes jusqu'à ce qu'elle soit roussie, mais sans être brûlée. Cette première tranche est jetée et remplacée par une seconde, puis par une troisième qui sont introduites de la même façon. Ceci a pour effet de *dégraisser* l'huile. Le pain est quelquefois remplacé par des oignons pelés; on se sert aussi des deux à la fois. Nous avons déjà eu l'occasion de dire que l'on ignorait encore l'effet du pain et des oignons sur l'huile, mais on est convenu de reconnaître, avec les praticiens, que cette adjonction est nécessaire.

Après le dégraissage, la marmite est couverte et l'huile est laissée refroidir tout doucement. Lorsque l'huile est *méchante*, c'est-à-dire qu'elle fume et bouillonne beaucoup, un ouvrier est obligé de maintenir le couvercle pendant les premiers moments. Ce temps doit varier nécessairement avec la qualité de l'huile, la manière dont a été conduite l'opération et la quantité d'huile mise en œuvre. L'expérience seule apprend à juger lorsque l'huile se trouve dans les conditions voulues. L'huile de lin cuit plus vite que l'huile de noix.

1° *L'huile claire*, dans de bonnes conditions, est verdâtre, plus consistante que l'huile crue mais n'a pas de corps.

2° *L'huile forte* se prépare de même, mais elle exige une *cuite* plus longue. Le commencement de l'opération se fait comme nous venons de le dire. Lorsque la chaudière retirée du fourneau a été recouverte et que la flamme a été éteinte (on s'en aperçoit lorsqu'elle ne fume plus), un ouvrier la découvre tandis qu'un autre y remet le feu en présentant à la surface de l'huile un tison ardent qu'il tient avec une longue pince. Il faut se tenir en arrière, pour éviter les brûlures, car l'huile s'enflamme avec violence. Après

cinq ou dix minutes de flamme, l'huile est agitée trois ou quatre fois; le couvercle est remis sur la chaudière pour éteindre la flamme et on recommence l'inflammation encore deux fois dans les mêmes conditions. Si quatre flammes ne suffisent pas, on en donne cinq et même six. L'huile forte, refroidie, doit filer avec ténacité comme la mélasse.

3° L'*huile grasse* se prépare absolument comme l'huile forte, mais avec trois flammes seulement. Cette huile ne diffère donc de la précédente que par une moindre cuisson.

Voici une autre méthode employée par M. Finot :

Huile claire : après avoir mis 25 kilogrammes d'huile dans la marmite, il donne une bonne chauffe d'un quart d'heure en tenant la marmite ouverte ; il dégraisse avec la croûte de pain, continue à chauffer modérément, enflamme l'huile, en y plongeant un morceau de fer rouge, retire la croûte de pain, remue pendant un quart d'heure et, au bout de ce temps, l'huile est terminée.

Huile grasse : pour obtenir l'huile grasse, il continue l'opération, en couvrant la marmite pendant cinq minutes, enflamme l'huile au fer rouge, la laisse brûler dix minutes en la remuant de temps à autre et recommence cette manœuvre deux ou trois fois.

Huile forte : il continue l'opération de l'huile grasse en donnant deux flammes de plus.

Le mélange de l'huile cuite et du noir se fait sur un marbre, à l'aide de la molette de peintre.

Noir. — On ne fait pas usage du *noir de fumée*, mais du *noir de Francfort*, obtenu en calcinant, dans des vases clos, la lie de vin, de *noir de pêche*, obtenu par la calcination des noyaux de pêche, de *noir de liège*, retiré de la même façon des débris de liège, de *noir d'Allemagne*, provenant de la carbonisation d'un mélange des matières ci-dessus avec des os non dégraissés. Ces noirs sont réduits en poudre, broyés à l'eau et moulés en pains.

La question du noir étant d'une grande importance, nous allons donner quelques détails sur la fabrication des différentes qualités.

Actuellement, la calcination ne se fait plus dans des fours à pot ni dans des cornues verticales qui laissent perdre les produits de la distillation, mais dans des cornues larges et épaisses, en terre émaillée, placées verticalement dans des fours au nombre de quatre. Ces cornues renferment de 40 à 50 kilogrammes de matières et reposent, de chaque côté du foyer, sur des plaques horizontales en fonte, complètement à l'abri des flammes. La chaleur du four est portée lentement au rouge cerise par l'emploi de la houille dans le foyer, et une fois cette température obtenue, on

l'entretien pendant trois à quatre heures. Dès que les matières sont dans la cornue, la substance organique se décompose au contact de la chaleur. Les vapeurs, conduites par de larges tuyaux, partant de la partie supérieure de chaque cornue, se rendent dans un réfrigérant, s'y condensent et tombent dans un récipient spécial, d'où elles sont expulsées mécaniquement, au fur et à mesure de leur production et se divisent par leur propre poids. On en retire de l'acide acétique. Les gaz incondensables se rendent directement, par des tuyaux spéciaux, sur les grilles du four, pour augmenter le chauffage.

Au fur et à mesure de l'extinction des gaz d'une cornue, celle-ci est déchargée et le noir tombe, à l'aide d'un vaste entonnoir mobile, dans les étouffoirs lutés où il se refroidit lentement à l'abri de l'air.

Le liège, les sarments de vigne, la lie de vin, les noyaux d'abricots et de pêches, les os non dégraissés et le sang se calcinent séparément et forment autant de qualités de noir, qui seront employées seules ou en mélange, comme nous le verrons plus loin. Pour le noir d'Allemagne, on calcine plusieurs substances ensemble; voici, quelques-uns des mélanges que l'on emploie dans cette préparation.

I.	Os non dégraissés.....	3 parties.
	Rafles de raisins desséchés	7 —
	Lie de vin sèche.....	5 —
	Noyaux de pêches.....	6 —
II.	Os non dégraissés.....	5 parties.
	Sang desséché	5 —
	Lie de vin.....	10 —
	Débris de bouchons	10 —
III.	Sarments de vigne.....	10 parties.
	Lie de vin sèche	10 —
	Rafles de raisins.....	10 —
	Noyaux d'abricots.....	10 —
	Liège	10 —

Ces différents noirs sont broyés entre deux meules placées dans un auget rempli d'eau. Ils sont ensuite classés par ordre de finesse par lévigation. Ceux qui conviennent pour fabriquer l'encre d'impression en taille-douce doivent être réduits en poudre impalpable. Nous donnons ci-après les formules de différents noirs commerciaux destinés exclusivement à cet usage.

I.	Noir d'os.....	25 parties.
	Noir de pêche.....	25 —
	Noir de liège.....	50 —

II. Noir de liège	15 parties.
Noir d'ivoire.....	10 —
Noir de pêche.....	40 —
Noir de vigne.....	35 —
III. Noir de lie.....	30 parties.
Noir de sang.....	20 —
Noir de liège.....	40 —
IV. Noir de lie.....	40 parties.
Noir de vigne.....	10 —
Noir de rafles.....	20 —
Noir d'abricots.....	20 —
Noir d'os.....	10 —

Broyage. — Sur la pierre à broyer, on place une certaine quantité de noir plus ou moins fin selon le genre de tirage que l'on a à faire, on l'écrase à sec, puis on y mêle, à plusieurs reprises, de petites quantités d'huile claire, tout en continuant de broyer avec la molette. Il faut qu'il y ait suffisamment d'huile pour qu'une partie du noir en soit imbibée, mais pas assez pour qu'il se lie et forme pâte. Pendant cette première opération, il doit rester granuleux et se séparer en petites boules, presque comme du sable. Ce résultat étant obtenu, on ajoute de l'huile forte pour *garnir*, c'est-à-dire pour lier bien uniformément la masse à la molette.

La pâte obtenue, on la *relève* avec le couteau à broyer, et on la place sur un des coins du marbre ou dans une terrine vernissée, placée à proximité.

On la reprend, partie par partie, pour l'*affiner*, c'est-à-dire la rendre liante, lisse et sans aucun grumeau.

Nouvelle méthode. — La méthode actuellement en usage dans les importantes imprimeries ou dans les fabriques spéciales qui fournissent les imprimeries, est calquée sur celle que nous avons décrite en traitant des encres typographiques.

L'huile de lin ou de noix est d'abord dégraissée chimiquement à l'acide nitrique ou à la magnésie par les procédés que nous avons décrits.

La cuite s'effectue dans une chaudière pouvant en contenir 200 litres, chauffée sur un fourneau, dont les gaz seuls lèchent la chaudière. La température est portée graduellement à 180°; l'huile doit mettre trois heures pour arriver à cette chaleur. On ajoute 500 grammes de bichromate de potasse en poudre fine, et on pousse le feu jusqu'à 300°; il se forme une écume blanche qui monte insensiblement; lorsqu'elle est près de déborder, on calme l'effervescence en arrosant la surface avec de l'huile froide.

Lorsque la température arrive à 315 ou 320°, on ajoute 500 grammes de bleu de Prusse; on soutient la chauffe une demi-heure, au bout de laquelle on laisse refroidir lentement jusqu'au lendemain, en entourant la chaudière avec des chiffons. Le contenu de la chaudière est alors versé dans des tonneaux disposés verticalement et dont les fonds supérieurs sont enlevés; ces tonneaux sont munis de robinets, placés à 5 centimètres au-dessus du fond inférieur, pour permettre de décanner l'huile, après quinze jours de repos.

L'huile ainsi obtenue est l'*huile forte*; sa cuite a duré de quatre heures et demie à cinq heures; trois heures pour arriver à 180°, une heure et demie pour atteindre 300° et une demi-heure de cuisson à 300-320°.

L'*huile grasse* s'obtient de même, mais en ne maintenant que cinq minutes à 300-305°.

L'*huile claire* demande encore moins de chauffage; la température ne doit pas dépasser 275°, que l'on maintient un quart d'heure à une demi-heure suivant les cas.

Les meilleures huiles se font à l'huile de noix; toutefois, pour l'huile forte, on doit y mêler un peu d'huile de lin, afin de lui donner un peu plus de viscosité. Pour 100 parties d'huile de noix, il est bon d'ajouter 12 à 15 parties d'huile de lin bien dégraissée.

Pour les tirages ordinaires, on fait usage d'un mélange d'huile de lin et de noix à parties égales.

Pour préparer une encre surfine employée dans les tirages de luxe, on mêle intimement les matières suivantes :

Huile claire.....	1000 parties.
Huile forte.....	250 —
Noir	500 —
Bleu de Prusse.....	50 —
Savon de résine.....	25 —

L'huile claire est placée dans une chaudière en fonte munie d'un agitateur et d'un double fond pour le chauffage à la vapeur. On porte à 100° et on ajoute le bleu de Prusse que l'on incorpore bien à la masse. Ceci fait, la température est élevée à 150°, en agitant constamment; après une demi-heure, le savon de résine est introduit et, lorsque le produit paraît bien homogène on le laisse refroidir pendant une nuit. Le lendemain, la masse est mise dans le malaxeur et on lui incorpore le noir par une agitation soutenue de deux heures environ. C'est à ce moment qu'on mêle l'huile forte; on agite encore un quart d'heure et on envoie l'huile s'affiner au broyeur à cylindres.

Ceci représente une fabrication sur une grande échelle. Dans les imprimeries de moyenne importance, on se sert du broyeur ou molette mécanique, en usage dans la préparation des encres lithographiques. Le bleu de Prusse est d'abord broyé à sec, puis avec l'huile jusqu'à consistance de pâte homogène, et mis de côté sur un coin de la table. Le noir est de même broyé, d'abord à sec, puis avec des additions successives d'eau claire jusqu'à ce qu'il soit venu à l'état grumeleux. Le noir mi-broyé est ramassé et mis sur un des bords de la table avec le couteau à broyer. Il est alors repris, partie par partie, et broyé avec addition d'huile forte, de manière à l'amener à l'état de pâte homogène. Chaque partie broyée est posée sur un côté opposé de la table, où le noir est repris pour être broyé de nouveau avec la pâte du bleu de Prusse. Il est affiné par un dernier broyage sous la molette.

Encre Villon. — Nous nous sommes occupé, pendant longtemps, de chercher une encre pour l'impression en taille-douce, et qui fût d'une composition irréprochable, très noire sans reflet rougeâtre et se conservant facilement. Après bien des tâtonnements, nous nous sommes arrêté à la composition suivante, qui semble très compliquée, mais dont tous les éléments ont leur rôle.

Huile claire	1000 parties.
Huile forte.....	200 —
Cire de Carnauba.....	25 —
Paraffine	35 —
Savon de résine.....	25 —
Violet de Paris.....	0,5 —
Bleu de Prusse.....	40 —
Noir de liège	100 —
Noir de sang.....	50 —
Noir de lie.....	200 —
Noir d'os	150 —

Notre huile claire est obtenue avec de l'huile de noix épurée à la magnésie, chauffée à 180° et oxydée par un courant d'ozone et clarifiée un mois en fût. Notre huile forte est obtenue de même avec de l'huile de noix mélangée de 20 0/0 d'huile de lin, chauffée à 180°, oxydée plus longtemps par l'ozone que l'huile claire, portée ensuite à 250°, refroidie et abandonnée à la clarification pendant un mois.

Il est inutile d'ajouter que, dans notre composition, on peut remplacer les huiles oxydées à l'ozone par des huiles cuites simplement à la chaleur.

L'huile claire est placée dans une chaudière à double fond,

chauffée par la vapeur à 100°; on lui incorpore la cire et la paraffine que l'on a eu soin de faire fondre dans un récipient à part. Le violet de Paris, dissous dans l'alcool, est ajouté après, puis le bleu de Prusse, en poudre très fine, passé au tamis de soie. La température s'est élevée progressivement à 150°, que l'on soutient pendant une heure. La masse est abandonnée au refroidissement pendant toute une nuit et, le lendemain, on y incorpore les différents noirs. La pâte obtenue est broyée et affinée entre des cylindres en granit ou sous des molettes mécaniques.

Les noirs, que nous avons cités dans notre formule, peuvent être remplacés par toutes autres qualités de noirs denses, brillants et très noirs.

Formules diverses. — Nous donnons ci-après quelques formules d'encre pour taille douce, proposées par différents auteurs :

I.	Huile claire.....	100 parties.
	Vernis moyen.....	25 —
	Baume du Canada.....	2 —
	Cire minérale.....	3 —
	Noir d'Allemagne.....	40 —
II.	Huile claire.....	100 parties.
	Bitume de Judée.....	10 —
	Savon de résine.....	5 —
	Bleu de Prusse.....	5 —
	Noir de Francfort.....	40 —
III.	Huile de noix cuite claire.....	200 parties.
	Huile de lin cuite claire.....	100 —
	Huile de noix cuite forte.....	55 —
	Noir.....	500 —
IV.	Huile de noix cuite claire.....	1000 parties.
	Vernis moyen (au manganèse).....	200 —
	Stéarine (acide stéarique).....	25 —
	Noir.....	500 —
V.	Huile claire.....	1000 parties.
	Vernis fort.....	150 —
	Ozokérite.....	25 —
	Cire du Japon.....	25 —
	Noir.....	500 —

N° 175. — Alliages du fer et acier manganésé;
par M. KNERTZER.

M. Hadfield (de Sheffield), bien connu par ses travaux sur l'acier, vient de présenter au Congrès des ingénieurs des mines, à

Chicago, ses vues sur le rôle du carbone dans la sidérurgie. Nous croyons intéressant de les résumer ici.

M. Osmond, à la suite de ses belles études, admet, comme on sait, que les propriétés de l'acier au carbone, après la trempe, dérivent principalement d'une forme allotropique et non magnétique du fer, qu'il appelle fer β , et que le carbone ne joue qu'un rôle pour ainsi dire secondaire et indirect. D'autre part, M. Roberts-Austen, dans ses recherches sur les alliages du fer, annonce que lorsqu'on porte le métal à une température élevée, la masse au rouge est peu tenace parce que les molécules présentent une union peu intime, mais que si l'on pouvait isoler les molécules ou leurs atomes, on verrait qu'ils jouissent individuellement d'une grande dureté.

Il est difficile cependant de croire que deux lingots d'acier chauds, l'un en acier trop doux pour être durci par la trempe, l'autre en acier à outil, durcissant d'une manière intense après avoir été porté au rouge sombre, diffèrent entre eux aussi profondément que l'indiquerait l'hypothèse énoncée ; rien du moins dans le travail à l'atelier ne le fait supposer.

M. Arnold a fabriqué récemment du fer presque pur (99,76 0/0 de fer et moins de 0,10 0/0 de carbone) qui, forgé, ne présente jusqu'à certaines températures bien définies aucune différence sensible avec de l'acier dur au carbone. Le changement si caractéristique des propriétés magnétiques a lieu pour les deux corps à des températures assez voisines ; la résistance électrique suit les mêmes lois. En un mot, rien ne prouve jusqu'à présent que le lingot d'acier qu'on forge et travaille à l'outil soit constitué, lorsqu'il est chaud, par des atomes ou des molécules très durs à l'état isolé.

Allant plus loin : si l'hypothèse du fer β est correcte, elle devra s'appliquer aussi à la fonte. Or, peut-on soutenir que les divergences relatives à la dureté entre les trois catégories de fonte, grise, truitée et blanche, sont imputables à l'action indirecte du carbone sur le fer plutôt qu'à son effet direct, c'est-à-dire plutôt qu'aux carbures de fer, dont l'existence a été démontrée par MM. Sorbry et Ledebur ? Le silicium, même à des teneurs élevées, ne produit que peu ou point d'effet sur le fer décarburé ; mais dans la fonte, suivant son abondance, il modifie le carbone et le transforme soit en graphite, soit en carbone combiné. Il faut noter qu'il n'agit pas sur le fer, mais sur le carbone, et c'est suivant l'état final de ce dernier que l'on obtient de la fonte dure ou de la fonte douce. Toutefois, il est assez étrange qu'une proportion

de 2,5 à 3 0/0 de silicium qui adoucirait la fonte ne modifie pas l'acier ; s'il est peu carburé, il ne durcit pas par la trempe ; s'il contient plus de carbone, la trempe le durcit.

Lorsqu'on refroidit brusquement certaines fontes grises, le graphite de la portion qui a perdu le plus rapidement sa chaleur se change en carbone combiné, en durcissant le métal.

Dans chacune des trois catégories de fonte, la quantité totale de carbone peut être exactement la même ; les propriétés ne varient qu'en raison de l'état de ce métalloïde, état qui, comme dans l'acier, peut être transformé par les circonstances du refroidissement. La théorie du fer β semble ici inutile ; bien plus, l'étude des fontes guidera sans doute vers l'explication du phénomène plus complexe du durcissement de l'acier.

Disons encore en passant que les expériences récentes de M. Hadfield sur l'acier manganésé, et qu'on trouvera plus loin, sont plutôt défavorables à l'existence du fer β .

Il semble plus rationnel de supposer que le fer peut, sans changer de forme, prendre, en se combinant avec le carbone, une structure cristalline compatible avec les modifications amenées par la trempe. Les recherches microscopiques de MM. Sorby et Arnold fournissent des arguments très sérieux à l'appui de cette manière de voir.

Le carbone, d'après des expériences faites dernièrement à la « Sheffield Technical School », est la seule substance donnant au fer une réelle dureté ; les aciers durs au chrome, au tungstène, etc. nécessitent la présence simultanée du carbone pour acquérir cette propriété, et alors même c'est tout au plus s'ils égalent l'acier fondu au creuset et trempé de Sheffield. L'acier manganésé à 4 0/0 de Mn 0,30 à 0,40 de C, comparé à l'acier très carburé, trempé à l'eau, est peut-être l'unique exception caractérisée, et encore faut-il observer qu'il n'a pas de cohésion et que cette proportion de carbone, quoique minime, n'est nullement négligeable, si l'on se rappelle les essais de M. Roberts-Austen. En outre, on sait qu'en présence du manganèse, le carbone donne avec le fer un carbure. Pour élucider complètement l'influence du carbone, M. Hadfield espère pouvoir sous peu opérer sur un alliage sans carbone.

Enfin on n'a pas encore démontré d'une façon certaine que le fer eût plus d'une forme. Le fer doux jouit toujours des mêmes propriétés s'il n'est pas allié à un second élément. Il est bon aussi de remarquer que les formes allotropiques connues de diverses substances (soufre, étain) sont généralement peu stables ; il en serait bien différemment de l'acier. Quant, au contraire, les formes

allotropiques sont stables, il y a un changement profond et décisif dans les propriétés physiques. Si donc le fer β existait, il faudrait imaginer des degrés partiels et variables d'allotropie ; on sait, en effet, qu'en refroidissant le même acier à des températures différentes, on peut obtenir des degrés très divers de dureté. L'existence simultanée de proportions variables de fer α et de fer β dans le même échantillon, qu'on pourrait être tenté d'invoquer, n'est guère soutenable, car l'indication théorique de la formation du fer β (arrêt dans le refroidissement et perte des propriétés magnétiques) doit s'appliquer à toute la masse, puisque la masse entière devient non magnétique.

Pour en revenir au carbone, son action semble plus facile à concevoir dans la fonte que dans l'acier ; le graphite étant une forme tendre du carbone, on comprend que sa diffusion dans la fonte grise ne confère pas la dureté. Il faut ajouter, il est vrai, qu'on ignore pourquoi le carbone combiné durcit la fonte et l'acier ; mais le fait permet d'en déduire cette conclusion importante, que ce sont les mêmes causes qui produisent la dureté dans l'acier et dans la fonte.

M. Ledebur a démontré que le carbone combiné se présente sous deux formes distinctes, dont la plus énergique, qu'il appelle le carbone de trempe, exerce, même en très petite quantité, une action considérable.

Acier manganésé. — Le manganèse est, après le carbone, le corps le plus utile dans la fabrication de l'acier et de ses alliages. Les propriétés remarquables des aciers manganésés peuvent être énoncées comme suit :

I. *Acier manganésé fondu.* — Lorsqu'il y a peu de carbone, l'acier contenant jusqu'à 1,25 0/0 de Mn, ne présente aucun changement marqué dans ses qualités. Avec de 1,25 à 6,5 0/0 de Mn, on obtient un produit extrêmement dur, mais fragile. Au delà de 6,5 0/0 de Mn, la ténacité et la ductilité s'accroissent beaucoup et augmentent encore par la trempe à l'eau.

L'alliage devient de moins en moins magnétique, et à 13 0/0 de Mn, il est pratiquement impossible de le magnétiser. On n'a pas mesuré exactement la résistance de ces aciers, à cause de la difficulté d'obtenir des échantillons convenables.

II. *Acier manganésé forgé.* — On a été jusqu'à 22 0/0 de Mn. L'acier à 5 0/0, très dur, est très fragile ; le chauffage et la trempe ne l'améliorent pas. A 10 0/0, le refroidissement à l'eau confère à la fois une plus grande ténacité et une ductilité égale à celle de

l'acier doux au carbone. Au-dessus de 10 0/0, ces qualités s'exagèrent encore.

Des essais comparatifs sur des échantillons ne différant que par leur teneur en carbone (1,10 et 1,30 0/0) prouvent que ces propriétés ne doivent pas être attribuées à ce dernier corps. Avec 22 0/0 de Mn, la malléabilité cesse, ce qui est dû sans doute à l'excès de carbone.

L'accroissement de la teneur en manganèse n'amène une augmentation de la ténacité qu'à la suite de la trempe à l'eau.

La résistance à la rupture pour l'acier à 12 0/0 de Mn et C = 1,0 0/0 est de 92 kilogrammes par millimètre carré, avec une striction de 34,3 0/0.

Pour la dureté, les essais comparatifs au scléromètre ont donné pour l'acier à 12 0/0 le coefficient 60; pour l'acier à 7 0/0, 80; l'acier chromé à 5,44 0/0 Cr, 43; l'acier à rasoir, 60; le plomb étant 1.

La résistance électrique est de 50 à 60 fois celle du cuivre.

Relativement aux propriétés magnétiques, M. Hadfield a fait la curieuse expérience suivante :

Une barre d'acier à 13 0/0 de Mn et 1,08 de C, pratiquement non magnétisable, fut chauffée pendant vingt-un jours à 800°, entourée de charbon de bois, dans un four à cémentation, en même temps que des barres de fer de Suède. Le carbone passa de 1,08 à 1,29 C., et le barreau fit dévier l'aiguille aimantée presque aussi fortement que du fer ou de l'acier ordinaires. L'une des moitiés du barreau fut chauffée à 1000° C., forgée et trempée à l'eau. Cette moitié redevint non magnétique, tandis que l'autre restait sans changement. Les propriétés physiques du métal n'avaient pas sensiblement varié, et l'augmentation en carbone n'était pas suffisante pour s'attendre à voir une différence.

Ce résultat paraît sérieusement contraire à la théorie du fer β .

On avait jusqu'ici considéré le non magnétisme de l'acier manganésé et sa dureté particulière comme des preuves de l'existence du fer β . Cet alliage ne présentant pas la recaescence, on en concluait que le fer qui, au-dessus de 750° C., passe à l'état β , est retenu à ce même état par l'acier manganésé à la température ordinaire. Mais ici nous avons un acier manganésé qui a été chauffé à une température supérieure à celle qui produit la recaescence et assez élevée pour changer le fer α en fer β , et cet acier est devenu magnétique. La théorie ne s'accorde donc pas avec les faits.

La preuve que la dureté de l'acier manganésé est indépendante de sa condition magnétique est importante et confirme les déduc-

tions de M. Vingham qui, dès 1890, jugeait la théorie du fer β incompatible avec le fait que l'acier trempé, dont le fer est supposé à l'état non magnétique β , est considéré comme la substance la plus propre pour fabriquer des aimants permanents. L'existence simultanée de fer α et de fer β n'est pas admissible, car plus un acier est dur et mieux il retient son magnétisme.

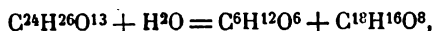
Enfin, dit M. Hadfield, inversement avec du fer doux, où la variété α seule existe, même après chauffage et trempe, on devrait pouvoir fabriquer de bons aimants permanents, tandis que c'est précisément le contraire qui a lieu.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

Sur le glucoside de l'iris ; F. TIEMANN et G. de LAIRE (*C. R.*, 1893, t. 117, p. 438). — La racine d'iris contient un glucoside, l'*iridine* dont la préparation n'offre aucune difficulté : l'extract alcoolique de l'iris, repris par un mélange d'acétone et de chloroforme d'une densité de 0,950, donne l'iridine. Il suffit de quelques cristallisations dans l'alcool dilué, pour l'obtenir dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

L'iridine cristallise en fines aiguilles blanches, fondant à 208°, répondant à la formule brute $C^{24}H^{26}O^{13}$.

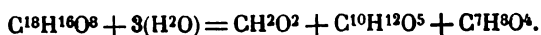
L'iridine, chauffée sous pression avec l'acide sulfurique dilué dans de l'alcool étendu, se dédouble d'après l'équation



en glucose et en un corps cristallisable que les auteurs désignent sous le nom d'*irigénine*.

L'irigénine est purifiée par des cristallisations répétées dans le benzène bouillant et enfin dans l'alcool absolu, d'où elle se dépose en rhomboédres d'un blanc jaunâtre, fondant à 186°.

L'irigénine forme des éthers alcooliques. Elle donne aussi naissance à deux séries d'éthers acides. Soumise à l'action des hydrates alcalins, elle fixe d'abord trois molécules d'eau et se sépare ensuite en trois corps : l'acide formique, un acide phénol, l'*acide iridique* et enfin un phénol, l'*irétol*



Cette réaction doit être exécutée à l'abri de l'air, l'irétol en solution alcaline étant rapidement décomposé par l'oxygène.

L'acide iridique $C^{10}H^{12}O^5$, purifié par recristallisations dans le benzène bouillant, se présente sous la forme de prismes incolores fondant à 118° . Il est assez soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et insoluble dans le pétrole léger.

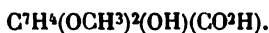
Les iridates alcalins et de calcium sont déliquescents, tandis que l'iridate de baryum cristallise très bien avec 5 molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd complètement à 105° . Il a pour formule $Ba(C^{10}H^{11}O^5)^2 + 5H^2O$.

Les éthers de l'acide iridique, l'iridate de méthyle, l'iridate d'éthyle, s'obtiennent facilement en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans les solutions alcooliques correspondantes d'acide iridique.

Outre le groupe carboxylique, l'acide iridique contient un hydroxyle libre, dont l'hydrogène peut être remplacé par les radicaux des acides et des alcools.

Soumis à l'action de l'acide iodhydrique, l'acide iridique dégage de l'iodeure de méthyle, et le poids d'iode correspondant, dosé au moyen du nitrate d'argent à l'état d'iodeure d'argent, correspond à deux groupes méthoxyliques.

Il résulte de là qu'on doit développer la formule de l'acide iridique de la manière suivante :



Lorsqu'on chauffe l'acide iridique au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en 1 molécule d'anhydride carbonique et en une huile incolore qui distille à 239° par le refroidissement ; elle se solidifie en beaux et grands cristaux, fondant à 57° . Ces cristaux constituent un nouveau phénol bien caractérisé, l'*iridol*.

Sous l'influence du chloroforme, l'iridol en solution alcaline se transforme en deux aldéhydes isomères, de la formule



l'un appartenant à la série para, l'autre à la série ortho.

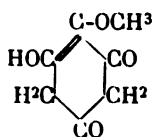
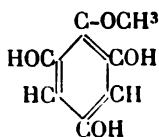
La formule de l'iridol est $C^9H^{12}O^3$. Si l'on oxyde, par le permanganate de potasse étendu, son dérivé méthylé $C^{10}H^{14}O^3$, on obtient l'acide triméthylgallique.

Le troisième corps provenant du dédoublement de la molécule de l'irigénine, l'irétol $C^7H^8O^4$, contient un groupe méthoxylé et

trois hydroxyles, et sa formule peut s'écrire $C^6H^2(OCH^3)(OH)^3$. On peut le considérer comme l'éther méthylique d'un tétroxybenzène. C'est ce que l'expérience vérifie. Sa solution aqueuse est transformée par l'amalgame de sodium en phloroglucine fondant à 208° , identique de tous points avec la phloroglucine ordinaire.

L'irétol donne avec l'aldéhyde benzoïque, la vanilline, des produits de condensation. Le perchlorure de fer colore sa solution aqueuse en violet. Les oxydants énergiques le transforment en acide oxalique; les alcalis le dédoublent lentement en acétone et en acide acétique.

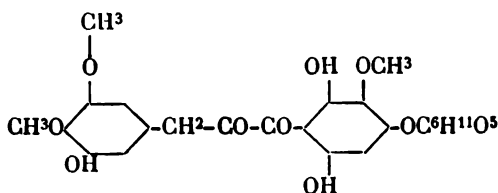
L'irétol, suivant les circonstances, peut réagir dans le sens de l'une ou l'autre des formules suivantes; il est donc susceptible de tautomérie.



On comprend par là l'instabilité de l'irétol.

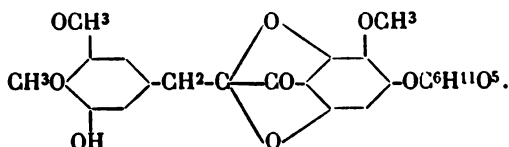
L'irigénine, au contraire, est relativement stable et ne se décompose que difficilement par les agents qui saponifient les éthers. On peut en conclure que dans la molécule de l'irigénine hydratée, les résidus de l'acide iridique et de l'irétol ne sont pas liés entre eux par l'oxygène, mais attachés par une chaîne d'atomes de carbone.

C'est à ces conditions et non aux résultats constatés que répond la formule suivante

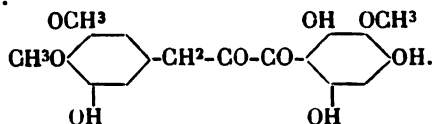


pour l'iridine après fixation de 3 molécules d'eau.

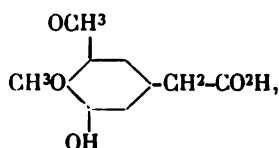
L'iridine anhydre sera :



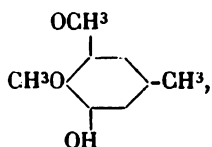
L'irigénine :



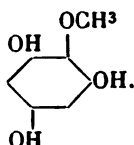
L'acide iridique :



L'iridol :



et l'irétol :



Bien que l'iridine et l'irigénine soient des hydrates de carbone, comme les sucres, et que l'on puisse concevoir leur formation comme résultant de la déshydratation de 3 ou 4 molécules de sucre par le simple fonctionnement organique de la plante, il n'est pas probable cependant, suivant les auteurs, qu'elles soient le produit d'une réaction aussi simple. Les sucres cyliques, dont on doit principalement la connaissance à M. Maquenne, paraissent fournir une explication plus probable de la formation des dérivés benzéniques des sucres dans l'organisme végétal.

Dans le cas particulier considéré, la pinite est l'éther monométhylé d'une inosite.

Par l'élimination symétrique de 3 molécules d'eau, l'inosite doit être transformée en phloroglucine.

Par la séparation de 2 molécules d'eau seulement, la pinite doit donner le dihydroirétol, qui se transformera à son tour en irétol en perdant 2 atomes d'hydrogène. Or il est bien connu que la plupart des dérivés benzéniques dihydrogénés se prêtent à cette sorte de dédoublement.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 NOVEMBRE 1893.

Présidence de M. COMBES.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. J. PAILLARD, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue Montessuy, à Paris ;

M. Émile TARGET, 26, rue Saint-Gilles, à Paris ;

M. GUERLAIN, 19, rue Legendre, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. BEILSTEIN, professeur à l'Institut technologique de Pétersbourg (Russie) ;

M. BRUNNER, professeur à l'Université de Lausanne (Suisse) ;

M. Manuel URGELLÈS DEPARÈS, chimiste, calle de Valencia, 305, pral 2^a, à Barcelone (Espagne).

Sont proposés pour devenir membres résidents :

M. DROUIN, répétiteur de chimie à l'École d'Alfort, présenté par MM. ADAM et BÉHAL ;

M. DECROIX, 38, Chaussée-d'Antin, présenté par MM. FREUNDLER et BÉHAL.

Est présenté pour devenir membre non résident :

M. NICASIO SILVERIO, professeur à l'Université de la Havane, présenté par MM. MERMET et ENGEL.

M. ENGEL rappelle qu'il a établi il y a quelque temps que, pour précipiter une molécule d'un chlorure de sa solution saturée à 0°, il faut sensiblement, pour les chlorures monovalents, une molécule d'acide chlorhydrique, et, pour les chlorures bivalents, deux molécules de cet acide.

En cherchant l'explication de ce phénomène, M. Engel a été amené à rechercher comment varie, avec la concentration, l'abais-

sement moléculaire du point de congélation des divers chlorures jusqu'à la saturation. Il a observé que, tandis que pour les chlorures monovalents l'abaissement moléculaire reste sensiblement le même et ne varie pour les différents chlorures que de 35 à 40, cet abaissement augmente de valeur pour les chlorures bivalents et devient sensiblement double de celui des chlorures monovalents.

Ces faits ont la conséquence suivante : Si l'on calcule le nombre de molécules d'eau fixées par une molécule d'un chlorure alcalin ou alcalino-terreux au point de congélation de la solution saturée ou, ce qui revient généralement au même, au point de fusion du mélange réfrigérant du sel considéré et de glace, le produit de ce nombre de molécules d'eau par l'abaissement de la température est sensiblement une constante pour les chlorures alcalins et une autre constante, double de la première, pour les alcalino-terreux. La constante des chlorures alcalins s'obtient également pour les bromures et iodures alcalins. L'abaissement de température du point de congélation de la solution saturée d'un de ces sels est donc sensiblement en raison inverse du nombre de molécules d'eau fixées par une molécule du sel.

M. WYROUBOFF pense qu'il faut considérer l'eau d'hydratation dans ces phénomènes.

Le chlorure de sodium forme comme on sait un hydrate renfermant 2 molécules d'eau, et le chlorure de baryum peut former dans certaines conditions un hydrate à 3 molécules d'eau. Ces hydrates peuvent amener des perturbations dans la marche des phénomènes.

M. ENGEL répond qu'il ne conteste pas que des hydrates définis puissent exister dans les solutions, mais la question est encore controversée. Dans tous les cas, la précipitation des chlorures par l'acide chlorhydrique se fait suivant la même loi approchée, soit que le chlorure se dépose à l'état anhydre ou à l'état d'hydrate. De même lorsque l'on considère le phénomène de l'abaissement du point de congélation des solutions saturées, il est impossible de distinguer l'eau dite de cristallisation d'avec l'eau de dissolution.

M. WYROUBOFF pense qu'on ne peut pas faire abstraction de cette eau d'hydratation ; l'exemple classique du sulfate de cuivre, qui est blanc et qui donne des cristaux incolores dans tous les solvants où il peut cristalliser anhydre, et qui, au contraire, est bleu quand il est hydraté, et quelle que soit la dilution de la solution, montre bien qu'il y a là une différence fondamentale entre ces deux sels.

M. MAUMENÉ fait observer que les précipités des chlorures par l'acide chlorhydrique et les chlorhydrates sont composés en des rapports que M. Engel pourrait connaître plus simplement par la loi des mélanges. Ainsi, le chlorure de sodium a offert deux hydrates ; sa molécule pèse 58.5 ; l'un des hydrates est

$$58.5 \times \frac{5}{3} = 97.5 \qquad 97.5 = (\text{HO})^{10.83} \dots$$

M. Engel a signalé 10.5 à 11 ; l'autre hydrate est

$$53.5 \times \frac{1}{3} = 19.5 \qquad 19.5 = (\text{HO})^{2.17}.$$

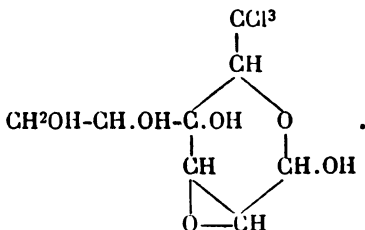
M. Wyruboff a indiqué 2.00 ; mais ce nombre est estimé non d'après l'analyse, mais par une correction pour arrondir les nombres d'atomes.

Pour le chlorure de calcium, l'hydrate ordinaire est dit $\text{CaCl}(\text{OH})^6$; mais sa composition réelle est

$$\text{CaCl}(\text{HO})^{6.17} \dots \dots \dots 55.5$$

Il en est de même de tous les autres corps étudiés par M. Engel.

M. HANRIOT rend compte, au nom de M. RICHET et au sien, des expériences qu'ils ont entreprises sur deux combinaisons du chloral et du glucose, qu'ils ont désignées sous les noms de chloralose et parachloralose. Il décrit des éthers de ces composés, ainsi que leurs produits d'oxydation. S'appuyant sur ces dérivés, il propose pour le chloralose et le parachloralose la formule



l'isomérisie de ces deux corps ne tenant qu'à la position de l'oxygène anhydrique.

M. COMBES pense qu'on pourrait peut-être invoquer une isomérisie stéréochimique parfaitement possible dans les corps présentés par M. Hanriot.

M. MAUMENÉ prie M. Hanriot de dire s'il connaît la raison de l'union d'une molécule d'hexélose (glucose) avec une molécule de chloral. M. Hanriot ayant déclaré que l'expérience est son seul guide, M. Maumené fait observer :

1° $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$ doit être considéré anhydre, c'est-à-dire $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^8$;

on ne lui enlève jamais plus d'eau sans lui ôter la propriété de redevenir hexélose

$$C^{12}H^8O^8 = 144 \quad \text{ou} \quad C^4HCl^3O^2 = 147.5,$$

la combinaison est réellement

$$(C^{10}H^8O^8)^{147.5}(C^4HCl^3O^2)^{144}.$$

Lorsqu'on ajoute au mélange de $C^{12}H^{12}O^{12}$ et de chloral une quantité suffisante d'acide $HCl(HO)^6$, cet acide enlève 4HO et réduit l'hexélose à $C^{12}H^8O^8$, etc.

M. Maumené se livre ensuite à une critique très vive des hypothèses admises par un trop grand nombre de chimistes. Il déclare l'union de trois corps monovalents avec l'atome de carbone qui satisferait avec lui-même la 4^e atomicité, chose absolument inacceptable.

L'hypothèse de $C^3H^4O^4$ dans l'hexélose lui paraît de même ne pouvoir être tolérée.

M. MAUMENÉ communique une explication nouvelle de la fermentation alcoolique.

Il désire prendre date et, aussitôt les expériences nécessaires faites, il présentera tous les détails théoriques et leur vérification expérimentale; il indique deux égalités

$$(C^{12}H^{12}O^{12})^{12} = (C^4H^6O^2)^{22}(CO^2)^{46} + C^6H^8O^6 + C^4H^4O^2,$$

$$(C^{12}H^{12}O^{12})^{0.15} = (C^8H^6O^8)^{0.15} + (C^4H^6O^4)^{0.15}.$$

La glycérine et l'alcool seraient produits en même temps.

La bibliothèque a reçu l'*Eleventh annual report of the director of the United States geological Survey* (deux volumes).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 176. — Réponse à M. LUZI au sujet du graphite foisonnant; par M. MOISSAN.

M. Luzi (1) a publié une réclamation au sujet de mes recherches sur le graphite foisonnant. Il me reproche d'avoir attribué à Schafhaut, à Marchand et à Brodie une partie de ses découvertes (2).

(1) *D. ch. G.*, t. 26, p. 1412.

(2) BECK et LUZI, Sur la formation du graphite dans le métamorphisme de contact (*D. ch. G.*, t. 24, p. 1884). — LUZI, Sur le graphite (*D. ch. G.*, t. 24,

Je n'ai jamais eu cette intention, j'ai voulu simplement rappeler que l'action des oxydants sur le graphite rencontré dans la nature avait déjà été entreprise depuis nombre d'années. Pour démontrer d'ailleurs avec quel soin j'ai rendu justice à M. Luzi, je me permettrai de rappeler ce que j'ai dit dans ma première note sur ce sujet (1) :

« M. Luzi vient de démontrer qu'il suffit d'imbiber ces graphites naturels d'une très petite quantité d'acide azotique monohydraté pour les voir ensuite se gonfler par la calcination en fournissant de petites productions vermiformes ou dendritiques. »

Et plus loin :

« M. Luzi a divisé d'après ces propriétés les différents graphites en deux grandes classes : ceux qui se gonflent après l'action de l'acide azotique et auxquels il réserve le nom de graphites et ceux qui ne foisonnent pas dans ces conditions et qu'il appelle des graphitites. »

Continuant la description des recherches antérieures, je fais remarquer ensuite que le graphite de l'arc électrique ne foisonne pas dans les oxydants. Mais cette remarque précède le détail de mes expériences, et fait partie de mon historique, jamais je n'ai eu la prétention d'enlever à M. Luzi la découverte de ce fait.

Mon travail entrepris à un autre point de vue portait :

1° Sur la découverte des différents procédés de préparation de ce graphite foisonnant que l'on ne savait pas obtenir dans le laboratoire avant mes recherches ;

2° Sur l'étude des propriétés du graphite ainsi préparé ;

3° Sur l'explication du phénomène du foisonnement ;

4° Sur la présence du graphite foisonnant dans la terre bleue du Cap.

N° 177. — Sur l'isoconicine et l'azote asymétrique.

Réponse à M. Ladenburg ; par M. L. SIMON.

Dans l'analyse que j'ai faite pour ce Bulletin (*Bull. Soc. chim.*, t. 10, p. 759) d'un mémoire de M. Ladenburg paru dans les *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, j'ai cru devoir faire une légère critique au mode d'argumentation adopté par l'auteur.

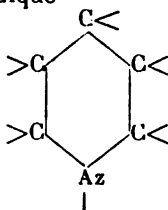
Celui-ci s'est élevé récemment (*Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 801)

p. 4015). — LUZI, Sur l'allotropie du carbone amorphe (*D. ch. G.*, t. 25, p. 1378).

(1) H. MOISSAN, Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant (*C. R.*, t. 116, p. 608).

contre ma manière de voir : la présente note est destinée à en présenter la justification.

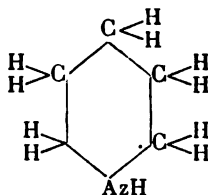
1° Soit le noyau pipéridique



Supposons les atomes de carbone et l'atome d'azote dans un même plan, que nous appellerons le *plan de l'anneau*.

On peut admettre que les atomes ou radicaux monovalents liés aux atomes de carbone qui constituent l'anneau se trouvent de part et d'autre de celui-ci ; l'atome ou le radical monovalent lié à l'azote peut se trouver dans le plan de l'anneau ou en dehors.

Par exemple, dans la pipéridine

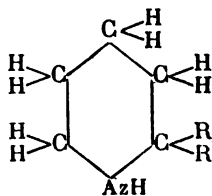


on suppose les atomes d'H liés aux atomes de carbone disposés symétriquement de part et d'autre de l'anneau. Quant à l'atome d'hydrogène lié à l'azote, il est loisible de le supposer dans le plan ou en dehors sur la perpendiculaire au plan de l'anneau qui passe par l'atome d'azote.

Dans les deux alternatives, l'édifice admettra un plan de symétrie : il ne peut donc être ici question de molécule douée de pouvoir rotatoire ; *il n'y a pas d'isomérisie possible avec activité optique.*

Les deux faces du plan de l'anneau sont identiques, ne peuvent être distinguées l'une de l'autre.

2° Imaginons maintenant la substitution, dans un des atomes de carbone, de deux radicaux identiques, par exemple :



(avec la restriction cependant que la substitution ne se fera pas en para).

Dans ce cas, les deux faces de l'anneau sont différenciées : en effet, lorsqu'on va de CR^2 à AzH , le long de l'anneau, sur l'une ou l'autre face, on ne marche pas dans le même sens.

L'atome d'hydrogène lié à l'azote pourra encore se trouver dans le plan de l'anneau ou en dehors : s'il se trouve dans le plan de l'anneau, celui-ci reste encore plan de symétrie : *il n'y a pas d'isomérisie possible avec pouvoir rotatoire.*

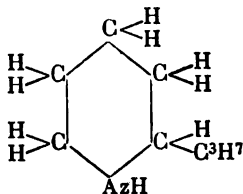
S'il se trouve en dehors, il ne sera pas indifférent cette fois qu'il soit d'un côté ou de l'autre ; *il y aura de ce chef une isomérisie possible avec pouvoir rotatoire.*

C'est à l'expérience de décider entre ces deux hypothèses qui sont, *a priori*, également plausibles ; car on peut tout aussi bien imaginer que l'atome d'hydrogène n'ayant par symétrie aucune tendance à se placer plutôt d'un côté que de l'autre du plan de l'anneau, y restera, ou bien qu'il y aura deux positions d'équilibre possibles symétriques de part et d'autre de l'anneau.

Les expériences de M. Ladenburg sur la tétrahydroquinoléine (il est facile de voir que ce corps correspond à une molécule du genre de celles dont il vient d'être question) *tendent à se prononcer en faveur de la première hypothèse* : l'atome d'H lié à l'azote reste dans le plan de l'anneau ; il ne se produit pas, dans ce cas, d'isomérisie avec pouvoir rotatoire.

C'est là, je crois, la véritable interprétation de ces expériences.

3° Imaginons, enfin, une substitution dans un des atomes de carbone de l'anneau qui le rende *asymétrique* : c'est le cas de la conicine



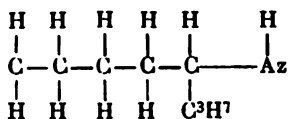
Les deux faces de l'anneau subiront une nouvelle différenciation tenant cette fois non seulement à l'ordonnance, mais encore à la nature différente des radicaux placés au-dessus ou au-dessous de l'anneau.

Et alors, tandis que, dans le cas précédent, il était possible, sinon nécessaire, de supposer dans le plan de l'anneau l'atome d'hydro-

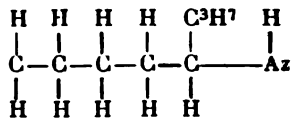
gène lié à l'azote, cela devient manifestement irrationnel dans le cas actuel.

Ce qui semble le plus logique, c'est que l'atome d'hydrogène en question admette deux positions d'équilibre de part et d'autre de l'anneau, c'est en conséquence qu'il donne naissance à une nouvelle isomérisie.

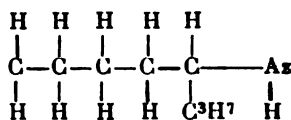
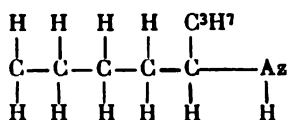
La double isomérisie que présente la conicine, que M. Ladenburg a eu le mérite de découvrir et d'interpréter, se conçoit alors d'elle-même : elle se traduit très clairement par les schémas suivants que l'on obtient en rompant l'anneau en un point, en le développant et le projetant ensuite sur le plan du tableau :



Isoconicines.



Conicines.



Il ne me paraît donc pas y avoir incompatibilité entre les deux cas examinés, celui des pipéridines substituées sans carbone asymétrique (tétrahydroquinoléine) et celui des pipéridines substituées avec carbone asymétrique (conicines et isoconicines).

Cette prétendue impossibilité est cependant la base de l'argumentation adoptée par M. Ladenburg pour combattre la conception qui lui a permis d'expliquer l'isomérisie des conicines, *en s'appuyant sur ses expériences relatives à la tétrahydroquinoléine* ; c'est cette argumentation que je n'ai pas trouvée rigoureuse et que je persiste à ne pas trouver rigoureuse.

En résumé, la conception de M. Ladenburg, jointe aux expériences négatives qu'il a faites sur la tétrahydroquinoléine, ne se contredisent nullement, comme il le prétend ; bien au contraire, de leur association on peut conclure comme je le fais dans mon analyse (*loc. cit.*) que :

L'isomérisie avec pouvoir rotatoire de l'azote asymétrique trivalent ne peut se manifester que dans des molécules renfermant déjà un atome de carbone asymétrique ; autrement dit, que l'asymétrie de l'azote agit pour modifier le pouvoir rotatoire existant déjà du chef du carbone asymétrique, mais non pour le déterminer.

N° 178. — Description d'un nouveau four électrique;
par M. Henri MOISSAN.

La découverte du chalumeau à oxygène, par Henri Sainte-Claire Deville et Debray, a rendu de grands services à la chimie. Non seulement, au moyen de cet appareil, il a été facile de fondre et d'affiner le platine, d'obtenir des alliages nouveaux, mais on a pu aussi étendre et généraliser un certain nombre de questions de chimie minérale.

La température qu'on peut atteindre avec cet appareil, alimenté par le gaz d'éclairage et l'oxygène, est d'environ 2000°. On sait que Deville et Debray n'ont pu trouver que la chaux vive pour résister à cette température élevée.

Ayant eu besoin, dans des recherches antérieures, de soumettre différents corps à une température supérieure à 2000°, j'ai songé à utiliser la chaleur fournie par l'arc électrique. Après quelques essais, je me suis arrêté enfin à un dispositif qui n'a pour lui que son extrême simplicité.

Ce nouveau four est formé de deux briques bien dressées, de chaux vive, appliquées l'une sur l'autre (1). La brique inférieure porte une rainure longitudinale qui recevra les deux électrodes, et au milieu se trouve une petite cavité servant de creuset. Cette cavité peut être plus ou moins profonde et contient une couche de quelques centimètres de la substance sur laquelle doit porter l'action calorifique de l'arc. On peut aussi y installer un petit creuset de charbon renfermant la matière qui doit être calcinée. Enfin, quand il s'agit de réduction d'oxydes, puis de fusion des métaux, on utilise des creusets plus grands, et une ouverture cylindrique, ménagée au milieu de la brique supérieure, permet de laisser tomber de temps en temps dans le four de petites gargousses formées par le mélange comprimé d'oxyde et de charbon.

Ce four est donc à un seul arc, et le diamètre des charbons qui servent de conducteurs variera naturellement avec l'intensité du courant. Après chaque expérience, l'extrémité des charbons est entièrement transformée en graphite.

Dans nos premières recherches, nous avons employé une petite

(1) La chaux peut être remplacée par deux briques de magnésie calcinée bien exempte de sels fusibles et préparée dans les conditions indiquées par M. Schlesing, cependant cette magnésie est bien plus conductrice que la chaux. Nous avons aussi essayé de construire le même appareil en charbon de cornue; mais, dans ce dernier cas, la perte de chaleur par conductibilité est trop grande pour que l'on puisse atteindre une température très élevée.

machine Edison actionnée par une machine à gaz de 4 chevaux. Le plus souvent, le courant qui traversait le four indiquait 30 ampères et 55 volts. Dans une deuxième série d'expériences, nous avons utilisé la force produite par une machine à gaz de 8 chevaux. Les appareils de mesure nous indiquaient 100 ampères et 45 volts. Enfin, grâce à l'obligeance de M. le colonel Laussedat, nous avons pu entreprendre une troisième série d'expériences au Conservatoire des arts et métiers. Nous avons à notre disposition une force de 50 chevaux, et l'arc obtenu dans ces conditions mesurait jusqu'à 450 ampères et 70 volts.

Lorsque l'on emploie des courants à haute tension, il est très utile de prendre certaines précautions et d'isoler avec soin les conducteurs. D'ailleurs, même avec des courants de 30 ampères et 50 volts, tels que ceux employés au début de cette étude, il est indispensable de ne pas exposer le visage à une action prolongée de la lumière électrique et de toujours garantir les yeux avec des lunettes à verres très foncés. Les coups de soleil électrique ont été très fréquents au début de ces recherches et l'irritation produite par l'arc sur les yeux peut amener des congestions très douloureuses.

Lorsque nous avons eu l'habitude de manier ce four électrique, nous avons pu produire un certain nombre de réactions nouvelles que nous allons résumer à grands traits.

Dès que la température s'élève, la chaux, la strontiane, la magnésie cristallisent en quelques minutes. Si la température atteint le maximum, la matière même du four, la chaux vive, fond et coule comme de l'eau. A cette même température, le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium et le métal se dégage en abondance; il s'unit avec facilité aux charbons des électrodes pour former un carbure de calcium, liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir. Le sesquioxyde de chrome, l'oxyde magnétique de fer sont fondus rapidement dès le début de l'expérience. Le sesquioxyde d'uranium, chauffé seul, est ramené d'abord à l'état de protoxyde noir cristallisé en longs prismes. L'oxyde d'uranium, qui est irréductible par le charbon, aux plus hautes températures de nos fourneaux, est réduit avec rapidité. En dix minutes, il est facile d'obtenir un culot de 120 grammes d'uranium, plus ou moins carburé.

Les oxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, de chrome sont réduits par le charbon en quelques instants. C'est une véritable expérience de cours, n'exigeant que dix ou quinze minutes.

Cette méthode nous a permis de faire réagir avec facilité le bore

et le silicium sur les métaux et d'obtenir des borures et des siliciures en très beaux cristaux. Enfin, il est facile, dans les conditions où nous nous sommes placés, de faire agir cette température élevée sur un certain nombre de corps simples ou composés.

N° 179. — Action d'une haute température sur les oxydes métalliques; par M. Henri MOISSAN.

Pour étudier l'action d'une haute température sur les oxydes métalliques, on s'est servi du four électrique décrit précédemment. Les oxydes étaient préparés purs et anhydres. On tassait alors ces oxydes en poudre au milieu de la cavité placée en dessous des électrodes, et l'on faisait jaillir l'arc. Les électrodes de charbon avaient été soumis au préalable à l'action du chlore à haute température, puis refroidis dans un courant d'azote.

Oxyde de calcium. — Lorsqu'on soumet la chaux à l'action de l'arc produit par une machine donnant 50 volts et 25 ampères, la masse ne tarde pas à se recouvrir de cristaux, blancs et brillants, qui sont formés d'oxyde de calcium pur.

Ces cristaux peuvent, d'ailleurs, être obtenus en petite quantité au moyen du chalumeau à oxygène et à hydrogène dans la partie la plus chauffée, c'est-à-dire auprès de l'ajutage du chalumeau.

Si, au lieu de chaux pure, on emploie la chaux ordinaire qui forme la matière même du four, on obtient encore une très belle cristallisation.

Ces cristaux ont une densité de 3,29; ils sont facilement solubles dans l'eau et fournissent à l'analyse la composition suivante :

Chaux.....	97.30
Alumine.....	1.60
Silice.....	0.45
Fer.....	traces

Bien que la chaux employée fût très riche en alumine et colorée en jaune par du fer, les cristaux obtenus étaient tout à fait incolores; ils sont analogues à ceux que MM. St. Meunier et Levallois ont trouvés dans un four à chaux (1).

Si l'on opère avec un arc plus puissant donnant 50 volts et 100 ampères, la cristallisation devient beaucoup plus abondante et plus rapide; mais l'on n'arrive à la fusion complète avec recristallisation confuse de la masse fondue qu'avec un arc fournissant

(1) St. MEUNIER et LEVALLOIS, *Comptes rendus*, 23 juin 1880.

350 ampères et 70 volts. Dans ces conditions, la cavité intérieure se creuse de plus en plus, les deux briques de chaux vive se soudent et l'expérience se limite par la fusion de la matière qui constitue le four. La chaux pure, bien exempte de silice, d'alumine ou de magnésie, fond tout aussi bien et tout aussi rapidement. Après quinze minutes, lorsque l'on emploie un four de grandeur ordinaire, les parois extérieures sont portées au rouge vif, et l'on doit mettre fin à l'expérience.

Strontiane. — La strontiane cristallise d'abord, comme la chaux, sous l'action d'une température voisine de 2500°; vers 3000°, c'est-à-dire aux hautes tensions indiquées précédemment, elle fond aussi en un liquide transparent qui se prend, par refroidissement, en une masse confuse de cristaux.

Baryte. — La baryte, comme on le sait, fond avec facilité; elle est absolument liquide dès 2000° et ne paraît pas se décomposer à une température de 2500°; en se refroidissant, elle laisse un amas de cristaux enchevêtrés, à cassure cristalline très belle.

Magnésie. — La magnésie cristallise plus difficilement que la chaux. Vers 2500°, elle fournit des cristaux transparents d'oxyde anhydre, et, quand on opère aux hautes tensions (360 ampères et 70 volts), elle donne une masse fondue et transparente.

Alumine. — Pour étudier l'action de l'arc sur l'alumine pure, on place cette dernière dans un creuset en charbon, au milieu du four en chaux. Vers 2250°, l'alumine fond et cristallise avec facilité. Si on l'additionne d'une petite quantité de sesquioxyde de chrome, on voit se détacher de la masse de petits cristaux rouges de rubis. Ces rubis sont beaucoup moins beaux que ceux préparés par MM. Frémy et Verneuil. Mais la rapidité de l'expérience, qui ne demande que dix à quinze minutes, permettra peut-être de préparer aussi avec facilité le rubis cristallisé.

Lorsque l'arc est plus puissant et qu'il atteint 75 ampères et 250 volts, si l'expérience dure vingt minutes, non seulement l'alumine fond, mais elle est volatilisée et l'on ne retrouve rien dans le creuset. Ce dispositif permet de répéter, en quelques minutes, la fameuse expérience d'Ebelmen sur la synthèse du corindon par la volatilisation de l'acide borique dans un four à porcelaine. Seulement, lorsque l'expérience est très courte, trois à cinq minutes, la cristallisation est alors confuse et les cristaux perdent de leur limpidité. En quelques minutes, l'acide borique fondu est complètement volatilisé.

Oxydes de la famille du fer. — Le sesquioxyde de chrome, chauffé à l'arc de 30 ampères et 55 volts, a fondu et donné une

masse noire, hérissée, par parties, de petits cristaux noirs répondant exactement à la formule du sesquioxyde de chrome anhydre. Le bioxyde de manganèse, au contact de l'arc, devient de suite liquide, bouillonne en dégageant de l'oxygène et fournit le protoxyde liquide, qui s'imbibe dans la chaux, en laissant une masse cristallisée de couleur brune.

Le sesquioxyde de fer fond rapidement et perd de son oxygène ; il fournit l'oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 , liquide et en partie cristallisé. Cet oxyde, comme le sesquioxyde de chrome, produit facilement avec la chaux des combinaisons bien cristallisées.

Le protoxyde de nickel laisse une masse fondue recouverte de petits cristaux verts transparents.

Le protoxyde de cobalt, qui fond aussi très rapidement, produit des cristaux rosés.

Acide titanique. — L'acide titanique, soumis à un courant de 50 volts et 25 ampères, fournit de beaux cristaux prismatiques noirs qui répondent, comme aspect et comme propriétés, au protoxyde de titane. Si l'on opère avec un courant de 100 ampères et 45 volts, ce protoxyde est d'abord fondu, puis, après trois minutes de chauffe, en partie dissocié et complètement volatilisé après huit minutes.

Oxyde de cuivre. — L'oxyde de cuivre est complètement décomposé par une température de 2500° ; il donne de petites masses de cuivre métallique et une combinaison double, cristallisée, d'oxyde de calcium et d'oxyde de cuivre.

Oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc est volatilisé en quelques instants et fournit de longues aiguilles transparentes de plusieurs centimètres qui viennent se déposer sur les orifices du four et les électrodes en charbon.

Conclusions. — Sous l'action d'une haute température, variant entre 2000 et 3000° , la magnésie, la chaux, la strontiane cristallisent, puis fondent avec rapidité ; l'acide borique, le protoxyde de titane, l'alumine sont rapidement volatilisés, et les oxydes de la famille du fer, stables aux hautes températures, fournissent des masses fondues, hérissées de petits cristaux. Dans toutes nos expériences, une simple élévation de température a donc pu déterminer la cristallisation des oxydes métalliques.

**N° 180. — Analyse des cendres de diamant ;
par M. Henri MOISSAN.**

Dans les recherches analytiques qui ont précédé nos études sur la production des variétés denses de carbone, il nous a semblé

indispensable de caractériser les matières minérales qui se rencontrent dans les cendres du carbone cristallisé. Cette quantité de cendres étant excessivement faible, je me suis adressé surtout au boort, qui est d'une valeur moins grande et qui renferme plus de matières étrangères que les pierres d'une grande limpidité. La méthode analytique employée variait suivant le corps à reconnaître. Mais ce sont surtout les études microchimiques qui nous ont permis d'établir quelques réactions d'une grande netteté. Nous avons employé aussi l'analyse spectrale, mais la présence du fer, qui donne au spectroscope un si grand nombre de raies, compliquait singulièrement ces recherches. Cette méthode nous a cependant permis de contrôler l'existence de quelques traces de corps simples mis en évidence par les réactions microchimiques.

Le fer a été caractérisé surtout par le sulfocyanure de potassium. On agissait soit sur la solution chlorhydrique ou sulfurique des cendres, soit sur une solution acide, après fusion, avec une trace de carbonate de soude absolument pur.

La silice était décelée au moyen de la perle de sel de phosphore. On reconnaissait ainsi à la loupe une trace de silice insoluble au milieu de la perle. C'est la réaction la plus sensible que nous ayons trouvée pour ce corps.

Le titane était recherché au moyen de la réaction de M. Lévy : action de l'acide titanique sur la morphine en solution dans l'acide sulfurique (1). On opérait soit directement sur les cendres, ou mieux après attaque au bisulfate.

Le calcium était reconnu au microscope, grâce à la formation d'oxalate de chaux cristallisé.

Le magnésium se caractérisait de même au microscope par la production de phosphate ammoniaco-magnésien.

Tous les fragments de diamant, avant d'être brûlés dans l'oxygène, étaient traités par l'acide fluorhydrique, puis par l'eau régale bouillante, enfin lavés à l'eau et séchés à l'étuve. Nous ne donnerons pas le poids des cendres lorsqu'il était inférieur à 1/2 milligramme.

N° 1. *Boort du Cap*. — Aspect gras, coloration violette, cristallisation tourmentée. $D = 3,49$; $P = 0,387$. Cendres : 0,0005, correspondant à 0,13 0/0 de boort. Les cendres sont blanches, sauf un point ocreux; elles sont très légères et ont conservé la

(1) LÉVY, Contributions à l'étude du titane (*Thèse de la Faculté de Paris* 1891, et *Comptes rendus*, 29 novembre et 13 décembre 1886).

forme générale du cristal, tout en présentant l'aspect de feuillets entr'ouverts.

Fer..... Abondant, caractérisé directement sur la solution chlorhydrique des cendres.
 Silicium..... Réaction très nette par la perle.
 Calcium..... Traces par l'oxalate de chaux, vérifié au spectroscopie.
 Magnésium..... Réaction nette, mais très faible, par le phosphate ammoniaco-magnésien.

N° 2. *Deux morceaux de boort du Cap.* — Aspect gras, pointements cristallins, couleur gris fer. $D=3,49$; $P=0,146$. Cendres très faibles, d'un poids inférieur à 1/2 milligramme, de couleur ocreuse, ayant conservé la forme primitive du cristal. Fer abondant. Silicium très net par la perle. Pas de titane. Calcium : traces. Magnésium : traces.

N° 3. *Boort du Cap.* — Aspect gris fer. $D=3,48$; $P=0,073$. Cendres très faibles d'un blanc gris. Fer : réaction très nette ; silicium : réaction très nette.

N° 4. *Carbonado du Brésil.* — D'une grande dureté ; aspect d'anthracite. $D=3,50$; $P=0,097$. A donné à la combustion un poids d'acide carbonique correspondant à 0,96 de carbone. Cendres dont le poids est inférieur à 0^{mm},5, mais en plus grande quantité, comparativement, que le n° 3. Ces cendres sont d'une couleur rouge brique, très dures, d'un aspect granuleux.

Fer..... Réaction très nette, forme la majeure partie des cendres ; peut être caractérisé par le ferrocyanure et même par la perle de borax.
 Calcium..... En très petite quantité. Vérifié au spectroscopie.
 Magnésium..... Douteux.
 Titane..... Néant.

N° 5. *Carbonado du Brésil.* — De couleur noire, d'aspect charné, présentant au microscope des stries alternativement blanches et noires. $P=0,354$. Il a fourni, après la combustion : cendres, 0,017, soit 4,8 0/0. Il nous a été possible de faire une analyse quantitative de ces cendres ; voici les résultats obtenus :

	Pour 100 de cendres.	Pour 100 de carbonado.
Sesquioxyde de fer.....	53.3	2.2
Silice.....	33.1	1.4
Chaux.....	13.2	0.6
Magnésie.....	traces	,

N° 6. *Boort du Brésil.* — Fragments rouges. Surface cristalline renfermant des veines transparentes, de couleur ocreuse. $D = 3,49$; $P = 0,130$. Cendres très faibles, inférieures à $0^{\text{mm}},5$, à feuillets blancs et ocreux. Ces cendres, plus difficilement attaquables que celles du carbonado, ont dû être reprises par le carbonate de potasse.

Fer.....	Réaction très nette par le sulfocyanure et le ferrocyanure.
Silicium.....	Abondant par la réaction de la perle.
Magnésium.....	Douteux.
Calcium.....	Très faible.
Titane.....	Néant.

N° 7. *Boort du Brésil.* — Fragments verts, transparents, très réfringents, présentant quelques faces cristallines très nettes. $D = 3,47$; $P = 0,093$. Cendres insignifiantes, légèrement jaunâtres. Les diamants tout à fait transparents en ont seuls donné une quantité plus faible.

Fer.....	Néant.
Silicium.....	Réaction nette à la perle.

N° 8. *Diamant du Cap taillé.* — Très légèrement jaunâtre, belle limpidité, fluorescent. $D = 3,51$; $P = 0,126$. Cendres à peine visibles; le fer a pu être caractérisé avec une grande netteté.

En résumé, tous les échantillons de boort et de diamant du Cap que nous avons étudiés renfermaient du fer. Ce métal formait, du reste, la majeure partie des cendres. Nous l'avons retrouvé dans les cendres du carbonado et du diamant du Brésil, sauf dans une variété de boort de couleur verte qui en était totalement dépourvue. Enfin, nous avons caractérisé, dans tous ces échantillons, l'existence du silicium et, dans la plupart, la présence du calcium. Nous rappellerons que M. Daubrée a indiqué l'existence de ce métal alcalino-terreux dans certains fers natifs, tels que ceux d'Ovifak.

**N° 181. — Sur quelques propriétés nouvelles du diamant;
par M. Henri MOISSAN.**

Les chimistes qui ont étudié les propriétés du diamant ont surtout porté leur attention sur l'action que l'oxygène exerce sur ce corps à haute température. Nous avons été amené à reprendre l'étude plus méthodique du diamant.

Bien que cette action de l'oxygène fût connue depuis longtemps, on n'avait aucun renseignement sur la température exacte de la

combustion du diamant. Dans des expériences mémorables qui ont servi à fixer le poids atomique du carbone, Dumas et Stas (1) avaient réalisé cette expérience au moyen d'un tube de porcelaine, chauffé dans un fourneau de terre. La plupart des chimistes qui, depuis cette époque, ont eu à brûler du diamant, ont opéré cette combustion dans la porcelaine et sur une bonne grille à analyse organique. Dès le début de ces recherches, nous avons remarqué qu'il y avait des différences très grandes dans les températures de combustion des différents échantillons.

Pour déterminer ces températures de combustion, nous avons employé la pince thermo-électrique de M. Le Chatelier, placée dans un tube de porcelaine vernissé à l'intérieur et à l'extérieur. La soudure se trouvait disposée sur un petit support de platine qui recevait le diamant à brûler. Cet appareil, fermé à chaque extrémité par des ajutages de verre mastiqués sur le tube de porcelaine, permettait de voir la combustion qui s'effectuait dans un courant d'oxygène pur. Deux petits barboteurs à eau de baryte étaient intercalés dans l'appareil, l'un après l'oxygène pour s'assurer de sa pureté, l'autre après le tube de porcelaine pour reconnaître le commencement de la combustion.

Lorsque l'on élève lentement la température dans ces conditions, la combustion du diamant, accusée par l'action de l'acide carbonique sur l'eau de baryte, se produit lentement et sans dégagement visible de lumière. Mais si l'on dépasse ce point de 40 à 50°, la combustion se fait avec éclat et le fragment est entouré par une flamme très nette.

N° 1. — Carbonado de couleur ocreuse : brûle avec flamme à une température de 690°.

N° 2. — Carbonado noir à aspect chagriné : brûle avec flamme à une température comprise entre 710 et 720°.

N° 3. — Diamant transparent du Brésil : commence à brûler sans flamme à la température de 760 à 770°.

N° 4. — Diamant transparent du Brésil nettement cristallisé (2) : commence à brûler sans éclat entre 760 et 770°.

N° 5. — Diamant taillé du Cap : commence à brûler sans éclat de 780 à 790°.

(1) DUMAS et STAS, Recherches sur le véritable poids atomique du carbone (*Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. I, p. 5).

(2) Ce diamant, qui avait été chauffé préalablement dans une brasque en charbon à la température du chalumeau à oxygène, était recouvert d'une légère couche noire. Cette couche superficielle a disparu un peu avant la température de combustion du diamant.

N° 6. — Boort du Brésil : commence à brûler sans éclat à la température de 790° et brûle avec flamme à 840° .

N° 7. — Boort du Cap : brûle sans éclat à 790° et avec flamme à 840° comme le précédent.

N° 8. — Un fragment de boort très dur, impossible à tailler, rayant les meules d'acier sans être entamé par l'égrisée n'a commencé à brûler sans flamme qu'à 800° et à brûler avec éclat qu'à 875° .

Chauffés dans l'hydrogène à 1200° , les diamants du Cap ne changent pas de poids. Lorsque l'on opère sur des pierres taillées, un peu jaunâtres, il arrive qu'elles changent légèrement de teinte, s'éclaircissent et parfois aussi perdent de leur limpidité.

Le chlore sec n'agit pas sur le diamant entre 1100 et 1200° . Il en est de même du gaz acide fluorhydrique dans les mêmes conditions.

La vapeur du soufre n'attaque le diamant qu'à très haute température. Il faut chauffer à la température de 1000° , prise à la pince thermo-électrique, pour que cette réaction puisse se produire. Mais avec le diamant noir, la formation du sulfure de carbone se produit dès la température de 900° .

La vapeur de sodium est sans action sur le diamant à la température de 600° . Le fer à son point de fusion se combine énergiquement au diamant et fournit une fonte qui, par refroidissement, laisse déposer du graphite. Le platine fondu à haute température s'y combine aussi avec rapidité.

Le bisulfate de potasse et les sulfates alcalins en fusion n'attaquent pas le diamant. Il en est de même pour le sulfate de chaux qui, à 1000° , n'a pas été réduit.

L'action des corps oxydants a déjà été étudiée avec soin. Il nous suffit de rappeler la séparation des différentes variétés de carbone, indiquée par M. Berthelot, au moyen du chlorate de potassium et de l'acide azotique. Dans un travail important, M. Ditté a démontré que l'acide iodique anhydre attaque à 260° toutes les variétés de carbone, sauf le diamant.

Le chlorate de potassium en fusion est sans action sur le diamant ainsi que le nitrate de potassium, tandis que le carbonado, comme l'a établi M. Damour, est attaqué dans ces conditions.

Une réaction curieuse nous a été présentée par les carbonates alcalins. Lorsque l'on maintient un diamant dans du carbonate de potassium ou de sodium en fusion à haute température, il disparaît rapidement en donnant de l'oxyde de carbone. Cette réaction nous a amené à rechercher si le diamant ne contient pas une petite

quantité d'hydrogène qui, dans ce cas, pourrait se dégager sous forme gazeuse et être facilement caractérisée.

Voici comment l'expérience était disposée :

Une nacelle de platine contenant le carbonate alcalin absolument sec et le diamant était placée dans un tube de porcelaine vernissé à l'intérieur et à l'extérieur et dans lequel on avait fait le vide après l'avoir, au préalable, rempli d'acide carbonique. On portait ensuite le tube à la température de 1100 à 1200°, et l'on recueillait le mélange gazeux qui se dégageait pour en faire l'analyse. Une solution de potasse enlevait l'acide carbonique. L'oxyde de carbone était absorbé par le sous-chlorure de cuivre en solution acide et le faible résidu restant, additionné d'oxygène, ne variait pas de volume sous l'action de l'étincelle. Nous estimons qu'on peut conclure de cette expérience que le diamant essayé ne renfermait pas d'hydrogène ou d'hydrocarbure gazeux.

En résumé, la température de combustion du diamant est variable avec les différents échantillons ; elle oscille entre 760° et 875°. En général, plus le diamant est dur, plus sa température de combustion est élevée. Si le diamant résiste, à 1200°, au chlore, à l'acide fluorhydrique, à l'action de différents sels, par contre, il est facilement attaqué à cette température par les carbonates alcalins et cette décomposition sous forme gazeuse nous a permis d'établir que l'échantillon étudié ne renfermait pas d'hydrogène ou d'hydrocarbures.

N. 182. — Sur la présence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap ; par M. Henri MOISSAN.

On sait que les diamants se rencontrent au Cap de Bonne-Espérance dans d'immenses puits remplis d'une brèche serpentineuse, contenant plus de quatre-vingts espèces minérales, et ne renfermant que 500 à 100 milligrammes de carbone cristallisé par mètre cube. On n'a recherché, dans cette terre bleue, comme on l'appelle au Cap, que les diamants d'une certaine grosseur et pouvant être triés à la main. Lorsque l'exploitation s'est transformée et que les machines ont remplacé le travail de l'homme, on a pu séparer, à l'aide de tamis assez fins, des diamants beaucoup plus petits, mais, jusqu'à présent, on ignorait la présence de diamants microscopiques dans cette brèche serpentineuse. Ces derniers, peu importants au point de vue commercial, m'intéressaient tout particulièrement au sujet de la reproduction de cette variété de carbone.

J'ai pu me livrer à cette étude grâce à l'obligeance de M. de Monmort, auquel je suis heureux d'adresser ici tous mes remerciements et qui a bien voulu, lors de notre dernière Exposition universelle, me procurer les éléments nécessaires pour cette étude. Ces échantillons provenaient de la mine de Old de Beer's.

Pour mettre en évidence les diamants microscopiques que renferme cette brèche serpentineuse, il a fallu détruire toutes les autres substances minérales qui accompagnent cette pierre précieuse.

2 kilogrammes de cette terre bleue ont été divisés par portions de 250 grammes et traités par l'acide sulfurique bouillant pendant douze heures.

Après refroidissement, on a lavé à l'eau, puis on a attaqué par l'eau régale. Un nouveau lavage à l'eau a enlevé une grande quantité de parties solubles, et le résidu a été placé dans une capsule de platine et traité par un grand excès d'acide fluorhydrique bouillant. Il ne restait alors qu'une centaine de grammes de matière; on a séparé à la pince quelques gros fragments inattaqués et les rubis les plus volumineux. On traite ensuite à l'acide sulfurique bouillant, on lave à l'eau, on sèche, puis on reprend par l'acide fluorhydrique et cette double attaque est répétée douze à quatorze fois; elle a pour but d'enlever principalement l'alumine cristallisée dont il est très difficile de se débarrasser.

Il ne restait plus alors que 94 milligrammes de substance, et ce résidu a été repris quinze fois par un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique monohydraté. Ce résidu final, après lavage à l'acide fluorhydrique puis à l'acide sulfurique bouillant, est alors fractionné au point de vue de la densité de la substance qu'il contient avec le bromoforme 2,9 et l'iodure de méthylène 3,4.

Nous rappellerons que l'étude microscopique du résidu a été suivie pendant toute la préparation.

Avant les attaques au chlorate de potassium, nous avons nettement reconnu la présence du graphite en beaux cristaux brillants hexagonaux ou lamelleux présentant parfois l'apparence de petites cupules. Nous avons aussi rencontré des fragments plus volumineux, ayant une certaine épaisseur, et représentant en creux des impressions triangulaires. Ce graphite nous a fourni au chlorate de potassium un oxyde graphitique de couleur verdâtre qui est passé au jaune, et que nous avons détruit par l'acide sulfurique pour éviter sa transformation en oxyde pyrographitique par déflagration. Nous rappellerons que le graphite de la fonte, ainsi que l'a indiqué

M. Berthelot, produit aussi un oxyde graphitique de couleur verdâtre.

En même temps, nous avons pu isoler un graphite ayant la propriété de se décomposer dans l'acide sulfurique à 200° en produisant un foisonnement considérable (1).

Lorsque l'on examine le résidu, d'une densité supérieure à 3,4, qui reste au fond de l'iodure de méthylène après tous ces traitements, on reconnaît au microscope qu'il est formé de plusieurs substances :

1° D'une matière d'un jaune ambré en masses irrégulières ;

2° De carbonado ou diamant noir ;

3° De diamants microscopiques ;

4° De petits cristaux transparents, qui ne brûlent pas dans l'oxygène, qui se présentent sous forme de prismes allongés, qui agissent vivement sur la lumière polarisée et qui ne sont pas fluorescents dans la lumière violette.

Les fragments de substance jaune qui ont résisté à un traitement si énergique sont doués d'une certaine transparence ; quelques-uns possèdent des trous ayant l'aspect d'un carré et dans lesquels des cristaux devaient être inclus. Chauffée à 1000°, cette matière laisse un résidu gris, légèrement attirable à l'aimant et contenant une grande quantité de fer. Nous avons rencontré la même matière dans les anfractuosités de gros diamants naturels et dans certains des culots de fonte qui ont servi à préparer le carbone cristallisé.

Les morceaux de diamant noir que nous avons rencontrés au microscope, dans la terre bleue du Cap, sont arrondis, chagrinés ;



Fig. 1.



Fig. 2.

quelques-uns présentent des angles droits ; d'autres ont des arêtes courbes et rappellent des pointements d'octaèdres ; certains possèdent un éclat gras très net. Il en existe aussi en fragments noirs

(1) Nous indiquerons ultérieurement, à propos de nos recherches sur le graphite, comment il est possible de préparer cette nouvelle variété.

irréguliers et pointillés (*fig. 1*). Leur densité varie entre 3 et 3,5, ils rayent le rubis et brûlent dans l'oxygène à 1000°.

Les diamants transparents ont des grosseurs excessivement variables, et certains sont à peine visibles au microscope avec un grossissement de 500 fois. Les uns sont arrondis et ce sont les plus nombreux (*fig. 2*) ; les autres ont des formes cristallines très nettes, et certains se présentent sous la forme de beaux octaèdres réguliers possédant très nettement des stries et des impressions triangulaires ; ils brûlent dans l'oxygène en donnant de l'acide carbonique et ils rayent le rubis avec la plus grande facilité. En même temps que ces diamants, on rencontre, mais en petit nombre, des fragments de boort et de diamant enfumé.

Les cristaux transparents qui se présentent sous forme de prismes allongés, agissant sur la lumière polarisée, renferment de la silice ; on peut les détruire, ainsi que la substance d'un jaune ambré dont nous avons parlé précédemment, par deux attaques faites avec soin au bisulfate de potasse fondu, puis par un traitement à l'acide fluorhydrique et enfin à l'acide sulfurique.

En résumé, notre étude microscopique de la terre bleue du Cap nous a amené à y découvrir l'existence de nombreux diamants microscopiques, du boort, du carbonado ou diamant noir sous ses formes variées et à densité variable, et enfin du graphite.

Ce sont exactement les mêmes variétés de carbone que celles trouvées par nous dans les culots de fer soumis à une forte pression.

La quantité de graphite contenue dans la terre bleue est certainement supérieure à la quantité de diamant que l'on peut y rencontrer, et ces cristaux de graphite sont séparés les uns des autres.

Je tiens à faire remarquer, en terminant, que la découverte du carbonado ou diamant noir, dans la terre bleue, appartient à M. Couttolenc (1), qui vient d'annoncer sa présence dans la mine d'Old de Beer's. Bien que mon étude analytique fut faite depuis deux années, je n'avais encore rien publié sur ce sujet et l'antériorité en revient incontestablement à M. Couttolenc.

(1) *Examen de la terre diamantifère de la mine d'Old de Beer's*, par M. Couttolenc (*Société d'histoire naturelle d'Autun*, 5^e bulletin, p. 127 ; décembre 1892).

Si ce savant n'a pas reconnu l'existence des diamants microscopiques, cela tient à ce que, dans son traitement de la terre bleue, il a fait intervenir une fusion à la soude caustique ; j'ai démontré précédemment que le diamant est détruit avec facilité par les carbonates alcalins en fusion à haute température.

N° 183. — Étude de la météorite de Cañon Diablo;
par M. Henri MOISSAN.

Après la curieuse présentation à l'Académie des sciences de la météorite de l'Arizona par M. Mallard, nous avons pu nous procurer des échantillons de cette météorite et entreprendre l'étude du carbone qu'elle renferme.

Parmi les différents échantillons soumis à l'analyse, il y en avait un très important, ne pesant, il est vrai, que 4^{gr},216, mais présentant très nettement une pointe d'une grande dureté sur laquelle une meule d'acier n'avait aucune prise. Lorsque l'on examine attentivement cet échantillon, on voit nettement que le fragment qui raye l'acier est entouré d'une gaine noire qui est formée de carbone et de carbure de fer.

Cet échantillon est attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce qu'il ne reste plus trace de fer; on obtient alors un mélange contenant :

1° Du charbon très léger, en poussière impalpable, mettant douze heures pour tomber au fond de l'eau et qui provient peut-être de l'attaque de carbures de fer.

2° Un charbon en fragments très minces, rubanés, de couleur marron au microscope, paraissant déchiquetés, carbone d'un aspect spécial que nous retrouverons dans des culots de fonte brusquement refroidis dans l'eau.

3° Un charbon dense, se présentant sous forme de fragments arrondis et mêlés à des petits morceaux de phosphore de fer et de nickel à reflets mordorés (1). Ce mélange est repris alternativement par l'acide sulfurique bouillant et l'acide fluorhydrique; sa densité est alors assez grande pour qu'il tombe au fond de l'iodure de méthylène.

On fait subir à ce dernier résidu huit attaques au chlorate de potassium. Les fragments, de couleur foncée, disparaissent peu à peu, en même temps qu'une petite quantité de fer entre en solution. Finalement il ne nous est resté que deux fragments jaunâtres, présentant un aspect gras, très net, ne possédant pas d'impressions triangulaires, et dont la surface rugueuse et tourmentée rappelle la cristallisation contrariée du boort (2).

(1) Ce phosphore de fer et de nickel présente, d'après M. Friedel, les caractères de la schreibersite.

(2) Les lapidaires donnent le nom de *boort* au diamant, quelquefois transparent, dont la cristallisation irrégulière ne permet pas de clivage facile et qui n'est pas usé par l'égrisée sur les meules d'acier.

Ces deux fragments tombent au fond de l'iodure de méthylène; ils rayent nettement le rubis, et l'un d'eux, brûlé dans l'oxygène, a laissé des cendres conservant encore la forme du fragment, de couleur ocreuse, et dans lesquelles il a été possible de caractériser la présence du fer.

Le plus gros diamant (*fig. 1*) mesurait 0^{mm},7 sur 0^{mm},3; il pos-



Fig. 1.

sédait une teinte jaune, une surface rugueuse et se laissait traverser par la lumière.

Dans un autre échantillon, nous avons rencontré, à côté du carbone dense dont nous venons de parler, mélangée à des phosphures et à des sulfures de fer et de nickel, une substance cristalline formée de dendrites, d'une couleur grise, plus mate que le platine, et qui n'a pas disparu dans le traitement à l'acide fluorhydrique et à l'eau régale. Nous y avons rencontré aussi quelques fragments de diamant noir à surface chagrinée ou brillante, d'une densité voisine de 3 et qui brûle dans l'oxygène à 1000°.

Il ne faut pas confondre avec ce carbonado quelques parcelles d'oxyde de fer magnétique, incombustible, bien entendu, dans l'oxygène et tout à fait inattaquable par l'acide sulfurique, ce qui se produit pour l'oxyde Fe^3O^4 obtenu à très haute température (1).

Il est d'ailleurs curieux de voir combien cette météorite de *Canon Diablo* manque d'homogénéité. Nous avons pris, par exemple, deux échantillons sur le même fragment à un centimètre de distance; soumis à l'analyse, ils ont fourni les chiffres suivants :

	N° 1.	N° 2.
Fer.....	91.12	95.06
Nickel.....	3.07	2.07
Silice.....	0.05	"

(1) Pour arriver à mettre en solution ces très petits fragments d'oxyde magnétique stable, il a fallu deux attaques successives de quinze minutes au carbonate de soude fondu.

	N° 1.	N° 2.
Insoluble.....	1.47	0.06
Magnésie.....	traces	»
Calcium.....	néant	»
Phosphore.....	0.20	»
Soufre.....	néant	»

Les deux échantillons, qui contenaient du carbone en quantité variable, se trouvaient ne pas renfermer de soufre.

Un autre fragment, qui ne nous a pas fourni trace de carbone, nous a donné sur des fragments pris à quelques centimètres de distance la composition suivante :

	N° 1.	N° 2.
Fer.....	91.09	92.08
Nickel.....	1.08	7.05
Silice.....	0.05	»
Insoluble.....	néant	»
Magnésie.....	néant	»
Calcium.....	néant	»
Phosphore.....	non dosé	»
Soufre.....	0.045	»

En résumé, les fragments de la météorite de Canon Diablo que j'ai étudiés renfermaient du diamant transparent, du diamant noir ou carbonado et un charbon marron d'une densité assez faible.

J'ajouterai que, dans certains échantillons, j'ai pu aussi caractériser la présence du graphite sous forme de petites masses à aspect gras.

Le diamant transparent peut donc se rencontrer dans d'autres planètes que la Terre.

N° 184. — Sur les dérivés carboxylés de la diméthylaniline (acides diméthylamidobenzoïques); par M. Charles LAUTH.

On a ~~144~~ constaté, dans quelques cas, que les dérivés mono-substitués de la diméthylaniline donnent des réactions différentes, suivant la nature et la position du groupe qui remplace un atome d'hydrogène. Dans le présent travail, je me suis proposé de préparer et d'étudier les trois diméthylanilines carboxylées (acides orthodiméthyl-, métadiméthyl-, paradiméthyl-amidobenzoïques) de la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} Az(CH^3)^3 \\ CO.OH \end{smallmatrix}$ pour déterminer l'influence du groupe CO.OH et de sa position dans la molécule sur les propriétés des trois isomères. Les acides méta et para ont déjà été préparés; l'acide ortho n'a pas été signalé jusqu'ici.

ACIDE ORTHODIMÉTHYLAMIDOBENZOÏQUE (*diméthylaniline-orthocarboxylée*). — On le prépare à l'aide de l'acide orthoamidobenzoïque (acide anthranilique), qui est aujourd'hui un produit commercial.

On chauffe au bain-marie 1 molécule d'acide neutralisé par de la soude caustique avec 2 molécules d'iodure de méthyle en présence d'alcool (10 gr. d'acide, 7^{cc} de NaOH à 36°, 24 gr. d'iodure de méthyle, 30^{cc} d'alcool à 95°); on arrête l'opération après trois quarts d'heure et on abandonne la liqueur acide au papier de tournesol, dans une capsule où on la laisse se refroidir et s'évaporer à l'air pendant trois heures; le produit brut possède une odeur aromatique due à la présence d'un éther qui n'a pas été isolé. Les cristaux qui se déposent sont filtrés, séchés à la trompe, puis redissous dans l'eau bouillante; par refroidissement on obtient de beaux cristaux qu'on purifie par une cristallisation dans le benzène; ils se déposent de ce solvant colorés en jaune clair; mais on peut les obtenir complètement incolores par une sublimation ménagée.

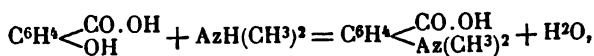
En suivant ces indications, dont il ne paraît pas qu'on puisse s'éloigner beaucoup, on obtient 40 0/0 du poids de l'acide employé en produit cristallisé dans le benzène.

L'analyse de ce corps a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁴ AzO ² .
C 0/0.....	65.43	65.45
H 0/0.....	6.70	6.66
Az 0/0.....	8.15	8.49

Ces chiffres peuvent s'appliquer soit à l'acide anthranilique diméthylé C⁶H⁴< $\begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO.OH} \end{smallmatrix}$, soit à l'éther méthylique de l'acide monométhylé C⁶H⁴< $\begin{smallmatrix} \text{AzH.CH}_3 \\ \text{CO.OCH}_3 \end{smallmatrix}$. Il a été prouvé que ce n'est pas à l'éther qu'on a affaire, car après un traitement à la soude alcoolique et précipitation par un acide, on a retrouvé le corps mis en œuvre.

J'ai tenté sans succès de préparer cet acide par d'autres moyens. Le chlorhydrate d'acide orthoamidobenzoïque, chauffé en présence d'alcool méthylique, n'en donne pas. CO² se dégage. On pouvait espérer que l'acide salicylique, sous l'action de la diméthylamine, se transformerait selon la réaction



je n'y ai pas réussi, tout en variant les conditions de l'expérience ;

l'acide salicylique perd son acide carbonique avec formation de phénol, ce qui ne laisse pas que d'être assez surprenant, étant donné le mode de préparation ordinaire de l'acide salicylique.

Je n'ai pas réussi non plus à le préparer par l'oxydation de la diméthylorthotoluidine au moyen du permanganate de potassium.

Le liquide d'où l'acide diméthylamidobenzoïque s'est déposé, évaporé à une douce chaleur, se prend en une masse de longs cristaux qu'on peut d'ailleurs obtenir très facilement sans autres produits en faisant réagir sur l'acide anthranilique, dissous dans 1 molécule de soude, 3 molécules d'iodure de méthyle. C'est un dérivé quaternaire sur lequel je reviens plus loin.

Propriétés et réactions de l'acide orthodiméthylamidobenzoïque. — C'est un corps solide, incolore ; il se dépose de ses solutions en longues aiguilles prismatiques. Son point de fusion est 175° (sublimé) ; généralement après le traitement à l'eau et au benzène, il fond à 179°, différence due à une trace de matière étrangère. Il se dissout dans 250 parties d'eau bouillante et 500 d'eau froide ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène bouillant ; ces solutions possèdent une belle fluorescence bleue. Il se sublime assez facilement en magnifiques aiguilles (à 100° déjà il émet des vapeurs) ; mais cette sublimation est accompagnée d'une destruction partielle avec formation de diméthylaniline et de corps colorés en violet ; chauffé avec de la chaux, il dégage de la diméthylaniline.

Il possède les propriétés générales des acides amidés, c'est-à-dire qu'il fonctionne à la fois comme acide et comme base : il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, etc., des sels d'où les acides le précipitent à nouveau, et, d'autre part, des combinaisons très bien cristallisées avec les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, etc. ; ces combinaisons sont beaucoup plus solubles dans l'eau que l'acide lui-même.

Il ne forme pas de dérivé nitrosé sous l'influence de l'acide nitreux (1).

Traité comme second terme de la préparation des corps azoïques, il donne, avec les solutions acides des diazos usités d'ordinaire, des matières colorantes variant du jaune à l'orangé rouge et au brun, mais ne présentant pas d'intérêt particulier.

(1) M. Grimaux a signalé, il y a deux ans, un fait analogue avec l'ortho-anisidine diméthylée. Il semble donc établi qu'avec les composés ortho-substitués par rapport à l'amidogène, il ne se forme pas de corps nitrosés.

J'ai tenté sans succès de faire réagir sur lui des déshydratants (acides sulfurique et phosphorique, chlorures de zinc et d'aluminium), seuls ou accompagnés d'agents d'oxydation, pour obtenir par fermeture de la chaîne des dérivés de la série de l'indigo.

Action des oxydants. — L'action des corps déshydrogénants a donné les résultats suivants. Le chlorure de chaux, le bichromate, le perchlorure de fer donnent des précipités verdâtres ou violacés. Le bioxyde de plomb en présence d'acide acétique transforme l'acide en un corps vert bleu, insoluble dans l'eau et l'alcool, décoloré par les alcalis ; la liqueur incolore, soumise de nouveau à l'action de PbO^2 en présence d'acide acétique, reproduit le corps vert bleu. J'ai, il y a deux ans, signalé une réaction analogue avec le produit d'oxydation de la tétraméthylbenzidine ; il n'est pas douteux que la réaction soit du même ordre et qu'il se forme dans ce cas encore un dérivé de la benzidine. Par l'action du chlorure de cuivre ou mieux encore du chloranile, on obtient une belle matière colorante violet rouge.

Voici le détail de la préparation : on chauffe à 100-110° 1 partie d'acide avec 1,5 à 2 parties de chloranile ; la masse se boursoufle assez fortement par suite du départ de l'eau formée ; lorsque la réaction est terminée, on traite la masse bronzée par du benzène bouillant ; puis on la dissout dans du carbonate de soude et on reprécipite par l'acide sulfurique ; après dessiccation, on reprend par l'alcool bouillant qui laisse à l'état insoluble une petite quantité d'une substance violet bleu ; on évapore l'alcool ; le résidu est de nouveau dissous dans un alcali et précipité par du chlorure de sodium ; on élimine ainsi une impureté brune qui reste en solution ; après une dernière dissolution dans le carbonate et reprécipitation par l'acide sulfurique, on sèche le produit et on le lave à l'éther bouillant. On obtient ainsi 60 0/0 du poids de l'acide employé en matière colorante pure.

C'est un corps d'un vert bronzé, insoluble dans l'eau, mais un peu soluble en présence d'acide acétique ; il se dissout dans l'alcool. Il possède les propriétés générales des colorants du triphénylméthane : il se dissout en jaune (jaune d'œuf) dans l'acide sulfurique concentré ; sa solution alcoolique est décolorée par le zinc en présence d'acide acétique, et le dérivé leuco obtenu reprend sa couleur en présence de PbO^2 ; mais il diffère des colorants connus jusqu'ici dans cette série par ce fait qu'il est soluble dans les alcalis et précipité de cette solution par les acides, contrairement à ce qui a lieu d'ordinaire. Son origine, ses caractères et ses propriétés tinctoriales, sur lesquelles je reviendrai dans un instant,

prouvent que c'est un corps carboxylé. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

C 0/0.....	62.80	63.03	63.43
H 0/0.....	6.70	6.09	5.61
Az 0/0.....	8.02	,	8.25

qui correspondent à $C^{27}H^{29}Az^3O^7$ ou à $C^{26}H^{27}Az^3O^7$ et permettent de l'envisager comme une rosaniline penta- ou tétraméthylée tri-carboxylée, ou comme un mélange des dérivés tétra-, penta- et hexaméthylés.

	Calculé pour tétraméthylé	Calculé pour pentaméthylé
	$OH-C \begin{array}{l} \nearrow C^6H^3.CO^2H.Az(CH^3)^2 \\ \nearrow C^6H^3.CO^2H.Az(CH^3)^2 \\ \searrow C^6H^3.CO^2HAzH^2 \end{array}$	$OH-C \begin{array}{l} \nearrow C^6H^3.CO^2H.Az(CH^3)^2 \\ \nearrow C^6H^3.CO^2H.Az(CH^3)^2 \\ \searrow C^6H^3.CO^2H.AzH.CH^3 \end{array}$
C 0/0.....	63.29	63.90
H 0/0.....	5.50	5.72
Az 0/0.....	8.50	8.28

L'acide diméthylanthranilique se comporte donc, vis-à-vis des agents d'oxydation, comme la diméthylaniline elle-même, dont il ne diffère d'ailleurs que par la substitution d'un groupe CO.OH à un atome d'hydrogène ; la présence de ce groupe donne aux dérivés obtenus des propriétés caractéristiques.

En teinture, il donne les résultats que fait prévoir sa constitution : il teint les mordants métalliques de coton, spécialement l'oxyde de chrome, et bien que cette aptitude ne soit pas très forte (ce qu'explique l'absence d'un groupe oxhydrile dans les noyaux), elle est suffisante pour qu'on puisse affirmer qu'il est un corps carboxylé ; d'autre part, il teint la laine et le coton préparé au tannin, comme le font les colorants basiques, ce que justifie la présence des trois groupements amidogènes. Enfin sa solution alcoolique ne teint absolument pas la soie, comme le font les autres carbinols ; ce n'est qu'en présence de l'acide acétique que la teinture s'opère. Les nuances obtenues sont, malgré les quatre ou cinq groupements méthyliques, celles d'une rosaniline très faiblement alcoylée : la présence des trois groupements CO.OH tend donc à rougir la matière colorante.

J'ai tenté sans succès de préparer le même corps par l'action du tétrachlorure de carbone en présence du chlorure d'aluminium ; il en a été de même avec le chlorure de benzylidène.

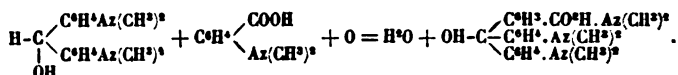
L'acide acétique anhydre à chaud, en présence d'acétate de sodium, décolore le produit ; par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, il y a régénération de matière colorante.

Action des agents de condensation. — Les faits précédents m'ont

porté à tenter la préparation d'autres matières colorantes avec l'acide diméthylantranique, non plus par oxydation, mais par condensation avec les agents employés généralement pour ces réactions.

Le tétraméthylamidobenzhydrol, chauffé avec son poids d'acide chlorhydrique, 1 molécule d'acide diméthylé et 10 fois le poids d'eau de l'hydrol employé, détermine une condensation intégrale, au bout d'une demi-heure, aux environs de 100°; on dissout dans une petite quantité d'eau et on précipite la leucobase par l'ammoniaque; on la reprend par l'acide acétique et l'on oxyde par le bioxyde de plomb. Il se forme instantanément un beau violet qui, après purifications, présente les propriétés suivantes : c'est un corps mordoré soluble dans l'alcool et dans l'eau, précipitable de cette dernière solution par le sel marin, mais non par les alcalis ou les acides; il teint la laine, la soie et le coton préparé au tannin en beau violet, moins bleu que le violet hexaméthylé; la présence du groupe CO.OH lui donne, d'autre part, une tendance marquée à teindre les mordants métalliques; mais elle est très inférieure naturellement à celle du violet rouge (tricarboxylé) obtenu par oxydation.

Le mode de formation et les propriétés de ce violet le caractérisent comme de la rosaniline carboxylée hexaméthylée.

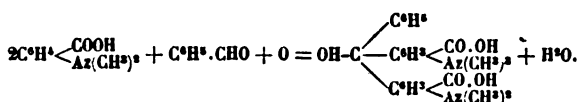


On a cherché infructueusement à préparer cette matière colorante avec l'oxychlorure de carbone.

La condensation sur essence d'amandes amères donne également naissance à des matières colorantes : on chauffe pendant trois heures à 90-100° 2 parties d'acide diméthylé avec 1 partie d'aldéhyde, 2 parties de chlorure de zinc et 4 parties d'alcool. Lorsque la condensation est effectuée, on dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on sépare la leucobase et on l'oxyde par PbO² en présence d'acide acétique; il est même inutile d'isoler la leucobase. La matière colorante se précipite partiellement et à l'état cristallisé; pour la séparer des impuretés qui l'accompagnent, on ajoute de l'ammoniaque au mélange jusqu'à saturation de la majeure partie de l'acide, et on précipite par ClNa; après filtration, on reprend la masse par le carbonate de soude, qui dissout le produit colorant, et on reprécipite par l'acide sulfurique; enfin on reprend par l'acide sulfurique faible et bouillant, qui laisse insoluble une matière vert olive; le produit pur se dépose par refroidissement.

C'est une matière colorante bleue, soluble dans l'alcool avec une couleur bleue ; elle se dissout de même dans le carbonate de sodium, d'où les acides la reprécipitent ; ils la dissolvent à chaud. Ses solutions acides teignent la laine, la soie et le coton préparé au tannin en belles nuances bleues ; elles teignent facilement le coton préparé avec les mordants métalliques, particulièrement avec l'oxyde de chrome.

Ces propriétés et le mode de formation adopté lui assignent la composition d'un tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol dicarboxylé



Il est intéressant de remarquer que cette fois l'introduction du groupement carboxyle détermine la formation d'un bleu au lieu du vert qu'on obtient dans des conditions identiques avec la diméthylaniline (vert malachite).

Si, au lieu de se servir d'essence d'amandes amères, on emploie pour la condensation l'aldéhyde méthanitrée, on obtient un bleu tirant beaucoup plus sur le vert ; il possède d'ailleurs les mêmes propriétés chimiques et tinctoriales.

L'acide diméthylantranilique se condense avec la formaldéhyde en présence d'acide sulfurique ; le corps auquel cette condensation donne naissance n'a pu être transformé en matière colorante.

Dérivés quaternaires. — Le corps cristallisé, que j'ai signalé plus haut dans la préparation de l'acide orthodiméthylamidobenzoïque, constitue le dérivé sodique de l'iodométhylate de l'acide anthranilique diméthylé ; il renferme $\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{CO.ONa} \\ \text{Az}(\text{CH}^3)_3\end{smallmatrix}\text{I}$, comme le

montre le dosage de l'iode ; il est très soluble dans l'eau, soluble dans 2,8 parties d'alcool absolu bouillant, fusible au-dessous de 100°. Traité en solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, il donne un précipité d'iodométhylate d'acide anthranilique diméthylé : $\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{CO.OH} \\ \text{Az}(\text{CH}^3)_3\end{smallmatrix}\text{I}$ (1). Ce corps donne aisément des cristaux de plusieurs centimètres de longueur, fusibles à 175°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone ; il est insoluble dans le benzène et l'éther. Sa solution aqueuse est précipitée par un excès de soude caustique comme les autres iodures d'ammoniums. Sou-

(1) Analyse :

	Trouvé.	Calculé:
Iode.....	40.7	41.2

mis à l'action de la chaleur, il donne une petite quantité d'acide diméthylanthranilique; mais la réaction principale est plus profonde : elle donne naissance à de la mono et à de la diméthylaniline, avec départ d'acide carbonique; la décomposition commence déjà au-dessus de 100°.

Cet iodure, traité par l'oxyde de plomb, ou mieux par l'oxyde d'argent, donne une solution alcaline qui, évaporée dans le vide, se prend en une masse cristalline formée d'un lavis de petits prismes et qui représente l'hydrate correspondant $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO.OH \\ \text{Az}(CH^3).OH \end{smallmatrix}$. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et attire rapidement l'acide carbonique de l'air; il donne avec les acides sulfurique, nitrique, picrique, chromique, des combinaisons très bien cristallisées; additionné de nitrate d'argent en présence d'un peu d'acide nitrique, il donne des cristaux très altérables, mais qui ont néanmoins été analysés :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO.OAg \\ \text{Az}(CH^3).OH \end{smallmatrix}$
Ag	36.70	35.88

Chauffé aux environs de 200°, il se transforme en acide carbonique, diméthylaniline et alcool méthylique. Avec le bioxyde de plomb, en présence d'acide acétique, il donne une belle couleur rouge-orangé très caractéristique; chauffé avec le chloranile, il donne un violet qui paraît identique avec le violet carboxylé pentaméthylé décrit plus haut.

ACIDE PARADIMÉTHYLAMIDOBENZOÏQUE (*diméthylaniline paracarboxylée*). — Je l'ai préparé en faisant bouillir pendant trois quarts d'heure 1 molécule d'acide paramidobenzoïque (point de fusion, 186°), 1 molécule de soude caustique (soude à 36°), 2,20 molécules d'iodure de méthyle et 15 parties d'alcool méthylique pour 1 partie d'acide. On distille l'alcool; on reprend par l'ammoniaque et on précipite par l'acide acétique. On obtient ainsi 70 0/0 d'acide diméthylé, fondant à 235°.

Cet acide soumis à l'action du chloranile, du chlorure de cuivre, du bichlorure de mercure, etc., n'a donné aucune trace de matière colorante; il est aisé de le comprendre en observant que la place para, où la soudure doit se faire, n'est pas libre. Mais il n'en a pas été de même avec les agents de condensation : avec l'hydrol et avec l'essence d'amandes amères ou l'essence méthanitrée, il se forme dans le premier cas du violet de rosaniline hexaméthylé, dans le second et le troisième cas, des verts malachites. Le car-

boxyle a donc été éliminé; la tendance, qu'ont eue les corps mis en présence à se souder, l'a emporté sur la force qui retenait CO.OH fixé au noyau. On constate d'ailleurs aisément la présence de la diméthylaniline dans les produits de la réaction.

ACIDE MÉTADIMÉTHYLAMIDOBENZOÏQUE (*diméthylaniline métacarboxylée*). — J'ai obtenu cet acide (point de fusion, 150-151°) en suivant exactement les conditions de la préparation que j'ai indiquée pour l'acide ortho; les cristaux qui se déposent sont constitués par l'iodhydrate de l'acide diméthylé méta; on les dissout dans de l'eau tiède ammoniacale, puis on précipite par l'acide acétique. On en obtient 25 0/0 du poids de l'acide métamidobenzoïque (point de fusion, 172°). Les eaux-mères de cet iodhydrate renferment, à côté d'acide métamidobenzoïque non attaqué l'iodhydrate de bétaine de Griess qui a été transformée selon les indications de ce savant en benzobétaine, puis en éther diméthylamidobenzoïque, et ce dernier saponifié a fourni de nouvelles quantités d'acide diméthylé (point de fusion, 150°).

Cet acide n'a donné aucune matière colorante avec les agents d'oxydation; traité par l'essence d'amandes amères, il a fourni une leucobase qu'il n'a pas été possible de transformer en matière colorante; traité par l'hydrol, il a donné, mais très difficilement et en très petite quantité, un violet bleu (qui n'est peut-être que du violet hexaméthylé provenant de la décomposition de l'hydrol lui-même).

Il m'a paru intéressant pour compléter cette série d'expériences d'étudier les propriétés de l'acide diméthylamidosalicylique qui, par sa constitution, devrait donner d'excellentes couleurs à mordants. J'ai pris comme point de départ l'acide nitrosalicylique 1.2.5 (point de fusion, 226-228°); après réduction, j'ai tenté pour la méthylation le procédé qui m'avait réussi pour les acides amidobenzoïques; mais en présence d'insuccès répétés, j'ai suivi la marche indiquée par Griess, c'est-à-dire la préparation du périodure de bétaine salicylique, insoluble, sa transformation en bétaine, puis en éther diméthylé et, enfin, sa saponification: j'ai obtenu ainsi une petite quantité d'un acide cristallisé, fondant à 226°.

Par oxydation, il n'a donné aucune matière colorante; je n'ai pas non plus réussi à le condenser sur essence d'amandes amères; par contre, j'ai obtenu avec l'hydrol un beau violet, très bleu, mais il ne teint pas les mordants métalliques. La petite quantité

de matière que j'ai eue à ma disposition ne m'a pas permis de prolonger ces expériences au sujet desquelles je suis obligé de faire quelques réserves.

J'ai dû, pour identifier et reconnaître les différents acides amidés dont j'ai parlé, rechercher quelques réactions caractéristiques de chacun d'eux. L'emploi de PbO^2 , en présence d'acide acétique, m'a donné des résultats utiles :

Avec l'acide orthodiméthylamidobenzoïque, on obtient un précipité vert bleu foncé ;

Avec l'acide méta, une coloration rouge brun intense et très fugace ;

Avec l'acide para, une coloration brun pur, passant au violet clair ;

Avec l'acide diméthylamidosalicylique, une coloration orangé très rouge, passant au brun.

Des faits précédents, il résulte :

1° Que l'introduction du groupe carboxyle en ortho, dans la diméthylaniline donne, aux matières colorantes dérivées, des propriétés chimiques et tinctoriales très différentes de celles des matières colorantes qui dérivent de la diméthylaniline elle-même ;

2° Que la position occupée par ce groupe carboxyle dans les diméthylanilines carboxylées exerce une grande influence sur les réactions : lorsqu'il est en ortho par rapport au groupe amidé, on obtient des matières colorantes carboxylées ; lorsqu'il est en para, on obtient des matières colorantes non carboxylées et identiques avec celles de la diméthylaniline ; lorsqu'il est en méta, l'aptitude à former des matières colorantes a presque complètement disparu.

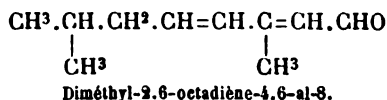
(Travail fait au laboratoire de M. Schutzenberger, au Collège de France.)

**N° 185. — Sur le parfum de la violette ;
par M. Ferd. TIEMANN.**

La constitution de l'essence de violette et d'iris est intimement liée à celle du citral. Les recherches suivantes ont été faites en collaboration avec MM. P. Krüger et Fr. W. Semmler. Il paraît opportun d'exposer d'abord l'étude des combinaisons les moins compliquées.

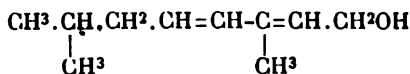
Le citral et ses dérivés; par MM. F. TIEMANN
et F. W. SEMMLER.

Le *citral* ou géraniol $C^{10}H^{16}O$, auquel Semmler a attribué la constitution suivante :



en raison de sa facile transformation en cymène (*D. ch. G.*, t. 24, p. 202), se retire de l'essence de citronnelle ou d'andropogon citratus d'après un procédé publié par Schimmel et C^{ie}. On l'obtient en décomposant son dérivé bisulfite, sous forme d'une huile presque incolore, peu soluble dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Le citral bout à 110-112°, sous 12 millimètres; à 117°-119°, sous 20 millimètres, et à 120°-122°, sous 23 millimètres de pression. Sa densité est 0,8972 à 15° et 0,8844 à 22°. Son indice de réfraction pour la raie D est $n_D = 1,486116$, ce qui correspond à une réfraction moléculaire anormale de 43.32 au lieu du chiffre 47.53 prévu par la théorie de Brühl (Semmler, *ibid.*). Il est inactif à la lumière polarisée. Lorsqu'on laisse sa combinaison bisulfite en contact avec les eaux-mères, elle se redissout en produisant une élévation de température notable et en se transformant en sel sodique d'un acide sulfoné, et la liqueur n'est plus précipitée par les alcalis caustiques ou carbonatés. Cette réaction est spéciale aux cétones et aux aldéhydes dont le groupe CO est voisin d'une double liaison (Wislicenus, *Ann. Ch.*, t. 275, p. 377).

Le *géraniol* ou diméthyl-2.6-octadiène-4.6-ol-8



est l'alcool inactif correspondant au citral qu'il reproduit d'ailleurs par oxydation (Semmler, *D. ch. G.*, t. 24, p. 201). Inversement, la réduction ménagée du géraniol au moyen du sodium et de l'alcool régénère partiellement le géraniol. Ce dernier bout à 120°, 5-122°, 5 sous 17 millimètres; sa densité à 20° est 0,8894, son indice de réfraction $n_D = 1,4766$, d'où l'on calcule pour sa réfraction moléculaire 48.71 (théorie 48.66). (Semmler, *D. ch. G.*, t. 23, p. 1098).

On a décrit plusieurs alcools actifs en $C^{10}H^{16}O$, isomères du géraniol. Ce sont : le *rhodinol*, extrait de l'essence de rose par

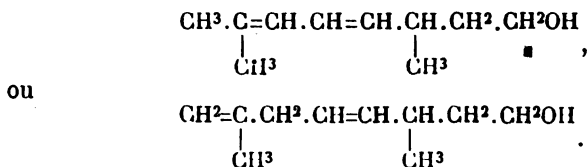
C. U. Eckart (*D. ch. G.*, t. 24, p. 4209), faiblement lévogyre; le *coriandrol*, de l'essence de coriandre et le *linalool* de la *Bursera delpechiana*, identique à l'alcool que Morin a retiré du *Licari kanali* [*Ann. Ch. Phys.* (5), t. 25, p. 427; *C. R.*, 1881, t. 92, p. 998, et 1882, t. 94, p. 733] et que Barbier (*C. R.*, 1892, t. 114, p. 674) a aussi examiné récemment. Barbier l'a dénommé *licaréol*. Le *coriandrol* est dextrogyre et le *linalool* (*licaréol*) est lévogyre. Le *linalool* (*licaréol*) et son éther acétique forment la majeure partie de l'essence de bergamotte (Semmler et Tiemann, *D. ch. G.*, t. 25, p. 1180).

Les essences de lavande, de petit grain et de néroli contiennent également des alcools $C^{10}H^{18}O$ et leurs éthers acétiques. Ces alcools semblent n'être qu'une même substance, identique avec le *linalool* (*licaréol*), et souillée de matières étrangères. Les alcools des diverses provenances fournissent tous le même citral inactif, et ne diffèrent entre eux que par l'odeur et le chiffre du pouvoir rotatoire.

J. Bertrand et H. Walbaum (*Journ. f. prakt. Ch.*, nouv. série, t. 45, p. 590) ont fait des observations analogues, en examinant le *linalool* (*licaréol*) retiré de l'essence de lavande, de bergamotte et de la *Bursera delpechiana*. Il n'y aurait donc à considérer comme individus chimiques distincts que le *coriandrol* dextrogyre, le *rhodinol* lévogyre et le *licaréol* ou *linalool* à pouvoir rotatoire variable.

Le *coriandrol* (Barbier, *C. R.*, t. 116, p. 1460), et le *rhodinol* fournissent du citral par oxydation ménagée. En chauffant le *licaréol* avec l'anhydride acétique à 150° , Barbier a obtenu un isomère de l'acétate de linaloyle (*C. R.*, t. 116, p. 1200), lequel a fourni par saponification un alcool $C^{10}H^{18}O$ bouillant plus haut que le *linalool*, possédant une faible odeur de rose, et qu'il a nommé *licarhodol*. Mais Bouchardat (*C. R.*, t. 116, p. 1253) a reconnu que ce *licarhodol* était un simple mélange de géraniol et de *linalool*.

Ces isomères actifs du géraniol doivent être représentés par une formule qui possède encore un carbone asymétrique, par ex. :



Leur transformation en géraniol (ou inversement) peut s'effectuer

grâce à un simple déplacement de la double liaison, phénomène que Fittig a observé maintes fois chez les acides non saturés. Les formules, proposées par Barbier (*C. R.*, t. **110**, p. 1063 et 1201 ; t. **117**, p. 122 et 178), sont donc à rejeter, puisqu'elles ne peuvent cadrer avec le fait que tous ces alcools donnent du citral par oxydation.

Dérivés du citral. — Barbier (*C. R.*, t. **110**, p. 883) a déjà préparé la citraloxime, le nitrile gérannique et l'acide gérannique en partant du citral (licaréal) obtenu par l'oxydation du linalool (licaréol). Ces expériences ont été répétées sur une plus grande échelle pour déterminer plus exactement les propriétés et surtout les transformations des trois corps mentionnés.

La *citraloxime* $C^{10}H^{16}=AzOH$ (diméthyl-2.6-octadiène-4.6-oxime-8) se forme lorsqu'on ajoute au citral une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de carbonate de soude. C'est une huile jaune qui bout à 143° - 145° sous 12 millimètres. Densité à $20^{\circ}=0,9386$. Indice de réfraction, 1,5143 pour la raie D. Réfraction moléculaire, 53.59 (théorie 51.77). L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^{16}AzO$.	Trouvé.
Carbone	71.86	71.51-71.72
Hydrogène.....	10.18	10.32-10.27
Azote.....	8.39	8.56- 8.82

Distillée sous la pression normale, la citraloxime perd de l'eau en donnant le nitrile gérannique et une base non encore étudiée.

La *phénylhydrazone* $C^{10}H^{16}Az=AzH.C^6H^5$ est une huile rougeâtre qui dégage facilement de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe, même sous pression réduite.

Le produit de condensation du citral et de l'aniline



s'obtient facilement en chauffant des quantités équivalentes des deux corps à 150° . C'est un liquide jaune, bouillant à 200° sous 20 millimètres. Le *gaz ammoniac sec* se combine au citral dissous dans l'éther absolu en donnant une huile qui se décompose par distillation en un produit basique.

Le *nitrile gérannique* $C^9H^{15}.CAz$ s'obtient presque quantitativement en chauffant une partie de citraloxime avec 2.5 parties d'anhydride acétique. C'est un liquide incolore, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, qui bout à 110° sous 10^{mm}.

Sa densité est 0,8709 à 20°, son indice de réfraction $n_D = 1,4759$, ce qui donne pour la réfraction moléculaire 48.2 (théorie 47.5). Au contact d'une solution alcoolique d'hydroxylamine, il se transforme en une amidoxime huileuse. L'analyse a donné les chiffres :

	Calculé.	Trouvé.
C 0/0.....	80.54	80.51
H 0/0.....	10.07	10.15
Az 0/0.....	9.39	9 46

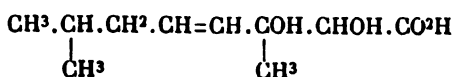
Acide géranique $C^9H^{15}.CO^2H$ (acide diméthyl-2.6-octadiène-4 6-oïque-8). — Cet acide a été obtenu par Semmler (*D. ch. G.*, t. 24, p. 203) en chauffant le citral avec l'oxyde d'argent et l'eau. Il est préférable de saponifier le nitrile en le faisant bouillir avec la potasse alcoolique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On chasse l'alcool par un courant de vapeur qui entraîne en même temps une quantité notable d'un composé huileux non azoté. Le résidu alcalin, débarrassé des produits résineux par des lavages à l'éther, est acidifié, puis on extrait l'acide géranique avec le même dissolvant. L'acide forme une huile incolore, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme, et possédant l'odeur des acides gras supérieurs. Il bout à 153° sous 13 millimètres. Densité à 20°, 0,964; $n_D = 1,4797$. Réfraction moléculaire, 49.47 (théorie, 49,35). Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
C 0/0.....	71.43	71.45
H 0/0.....	9.52	9.61

Distillé sous la pression normale, l'acide se décompose en acide carbonique et en un carbure C^9H^{16} , le géraniolène.

Oxydation du citral. — Lorsqu'on verse du citral (80 gr.) en suspension dans l'eau glacée sur un mélange maintenu à 0° de bichromate (300 gr.), d'acide sulfurique concentré (400 gr.), de glace (2 kilogr.) et d'eau (2 lit.), l'oxydation s'achève en peu d'heures. On extrait à l'éther, et l'on sépare les acides organiques en agitant la solution avec du carbonate de soude; l'éther retient, outre des produits moins volatils, une cétone $C^9H^{14}O$, déjà obtenue par Wallach dans la distillation sèche de l'acide cinéolique (*Ann. Ch.*, t. 258, p. 333). C'est la *méthylheptylène cétone* (méthylheptène one). La solution alcaline sursaturée cède à l'éther un acide sirupeux aussi incristallisable que ses sels, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cet acide soumis à la distillation sèche

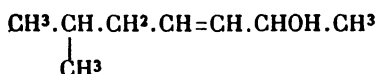
fournit 90 0/0 de méthylhepténone. On peut donc lui attribuer la formule



C'est un *acide dioxygérannique* (diméthyl-2.6-octène-4-diol-6.7-oïque-8) qu'on obtient aussi en oxydant le citral à 0° par la solution acétique d'acide chromique.

Oxydation du géraniol. — Le mélange chromique transforme à chaud le géraniol en citral qui se dissout dans l'excès du premier, et qui est ainsi protégé contre une oxydation plus avancée. Il s'ensuit qu'on obtient difficilement par ce procédé l'acide gérannique, lequel est attaqué aussitôt formé. N'étant pas volatil avec la vapeur d'eau, il reste mélangé avec son produit d'oxydation, l'acide dioxygérannique. — Mais si la réaction se fait à basse température, on obtient les mêmes produits que dans l'oxydation du citral.

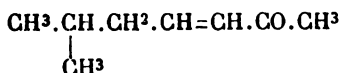
Méthyl-2-heptène-4-ol-6



— L'huile volatile, entraînée par la vapeur d'eau dans la saponification du nitrile gérannique, contient, outre la cétone $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}$, un alcool $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}$, qui peut même se former exclusivement lorsqu'on saponifie avec la potasse alcoolique concentrée. Pour l'isoler, on étend avec de l'eau, on extrait le produit à l'éther et on le distille. Cet alcool est doué d'une odeur spéciale. Il bout à 175°. Densité à 20° 0,8545 ; $n_D = 1,4505$. Réfr. molécul., 40.40 au lieu de 40.05. Il est identique à l'alcool obtenu par Wallach (*Ann. Ch.*, t. 275, p. 171), en réduisant la méthylhepténone par l'alcool et le sodium. L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
C 0/0.....	74.98	75.30
H 0/0.....	12.52	12.54

La *méthylheptylène cétone* $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}$ (méthyl-2-heptène-4-one-6)



s'obtient en traitant à la température ordinaire l'alcool précédent par le mélange chromique. C'est un liquide à odeur d'acétate d'amylo, bouillant à 173°-174°, de densité 0,8602 à 20° ; $n_D = 1.4445$.

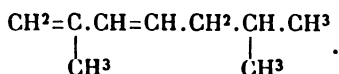
Réfr. molécul. 38.94, (au lieu de 38.72 théorie). Il forme une combinaison bisulfurique bien cristallisée qui présente la même particularité que celle du citral. L'analyse a donné les résultats que voici :

	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O.	Trouvé.
C 0/0.....	76.19	75.75
H 0/0.....	11.15	11.56

On a vu que cette cétone a aussi été obtenue par oxydation directe du géraniol et du citral, par distillation de l'acide dioxygérannique et par décomposition du nitrile gérannique.

Tribromo-méthyl-2-heptan-one-6-ol C⁸H¹²Br₃O(OH). — Ce dérivé s'obtient en versant lentement la cétone C⁸H¹⁴O (1 mol.) dans une solution refroidie de brome (3 mol.) dans la soude caustique (2 mol.). L'huile qui se précipite se transforme bientôt en une masse cristalline qu'on lave à la soude et qu'on recristallise dans la ligroïne. Ce sont des aiguilles blanches fusibles à 98°-99° qui finissent par se décomposer à l'air. Un dosage de brome a donné 62,88 0/0 au lieu de 62,99. Le même corps a été préparé à partir de la méthylhepténone provenant de la distillation de l'anhydride cinéolique.

Géraniolène C⁹H¹⁶ (diméthyl-2.6-heptadiène-1.3.)



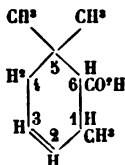
— Ce carbure a été obtenu par distillation sèche de l'acide gérannique. Rectifié sur le sodium, il forme une huile limpide bouillant à 142°-143°. Densité à 20°, 0,757; $n_D = 1,4368$. Réfraction moléculaire, 42,90 au lieu de 43,04. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ .	Trouvé.
C 0/0.....	87.09	86.61
H 0/0.....	12.91	12.80

Le géraniolène en solution dans le tétrachlorure de carbone fixe 4 atomes de brome en donnant un *diméthyl-2.6-tétrabromo-1.2.3.4-heptane* liquide.

Lorsqu'on traite les dérivés du citral par les acides minéraux dilués, on les transforme en isomères cycliques qui possèdent un point d'ébullition plus bas, une plus forte densité et en général un indice de réfraction plus petit que leurs isomères à chaîne longue.

Ainsi l'acide *isogéranique* $C^{10}H^{16}O^2$ (méthyl-1-diméthyl-5-cyclohexène-2-méthylolique-6)



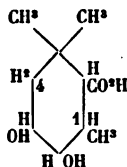
se prépare en agitant à froid l'acide géranique avec l'acide sulfurique à 65-70 0/0. La masse solide ainsi obtenue cristallise dans l'eau ou la ligroïne en aiguilles blanches, fusibles à 103°,5, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et l'éther. Il bout à 138° sous 11 millimètres et distille sans décomposition à la pression ordinaire. Analysé il a donné les chiffres :

	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$.	Trouvé.
C 0/0.....	71.43	70.97
H 0/0.....	9.52	9.37

Le sel d'argent $C^{10}H^{15}AgO^2$ contient 39,27 0/0 d'argent (trouvé 39,37 0/0).

L'acide *méthyl-1-diméthyl-5-dibromo-2.3-cyclohexane-méthylolique-6* se forme par fixation directe du brome sur l'acide isogéranique en solution chloroformique. C'est une huile qui cristallise lentement à froid et fond alors à 121°. Un dosage de brome a donné 48,19 0/0 Br au lieu de 48,78 calculé pour $C^{10}H^{16}Br^2O^2$.

L'acide *dioxydihydrogéranique* (méthyl-1-diméthyl-5-cyclohexanediol-2.3-méthylolique-6)



s'obtient lorsqu'on traite à froid une solution d'acide isogéranique dans le carbonate de soude par la quantité calculée de permanganate. Il forme une huile cristallisant lentement, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, difficilement dans le benzène et la ligroïne. Il fond après recristallisation dans l'alcool à 195°-196°.

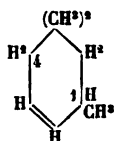
Le *nitrile isogéranique* (méthyl-1-diméthyl-5-cyclohexène-2-méthylolique-6) s'obtient comme l'acide, mais en partant du nitrile géranique. Il bout à 87°-88° sous 11 millimètres ; sa densité est

0,9208 à 20°. Indice de réfraction $n_D = 1,4734$. Réfraction molaire 45,43 (théorie 45-53). L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{10}H^{14}Az$.	Trouvé.
C 0/0.....	80.54	80.10
H 0/0.....	10.07	10.34
Az 0/0.....	9.39	9.64

Son amidoxime fond à 165°.

Enfin l'*isogéraniolène* (méthyl-1-diméthyl-5-cyclohexène-2)



s'obtient en chauffant quatre heures le géraniolène avec l'acide sulfurique à 60°. Rectifié sur le sodium, il bout à 138°-140°. Densité à 22° 0,7978. Indice de réfraction $n_D = 1,4434$. Réfr. moléc. 41,2 (théorie 41,18). L'analyse fournit les chiffres suivants :

	Calculé pour C^8H^{10} .	Trouvé.
C 0/0.....	87.09	86.98
H 0/0.....	12.91	12.67

L'irone et l'ionone; par MM. F. TIEMANN et Paul KRÜGER.

Extraction du parfum de la violette. — La racine d'iris, les fleurs et la racine de la violette contiennent de très faibles quantités du principe odorant qui est peu volatil. L'extraction s'est faite industriellement dans les fabriques de Haarmann et Reimer, à Holzminden, et de de Laire et Cie, à Paris, à partir de la racine d'iris.

Cette racine est épuisée par un dissolvant organique approprié; on se sert de préférence de l'éther ou de la ligroïne, l'alcool ayant l'inconvénient de dissoudre en même temps le glucoside de l'iris ou *iridine*. Ce mode de traitement n'altère pas l'amidon contenu dans la plante. On distille ensuite l'extrait éthéré dans un courant de vapeur.

On obtient ainsi un résidu non volatil, consistant en acides myristique et iridique et en irigénine qu'on sépare par la scude, et contenant encore un alcool visqueux, incristallisable, insoluble dans la ligroïne, et les éthers des acides oléique et myristique.

La partie volatile de l'extrait dans laquelle se trouve le parfum, est soumise, après un lavage à la soude, à un entraînement fractionné par la vapeur d'eau. On sépare ainsi un peu d'aldéhyde oléique, des substances alcooliques à odeur désagréable, un éther oléique et du *myristate de méthyle* $C^{13}H^{27}CO^2CH^3$ qui cristallise de ses solutions dans l'alcool méthylique en masses blanches fusibles au-dessous de 10° , bouillant à 295° sous la pression normale.

Pour obtenir le parfum de l'iris à l'état de pureté, on dissout dans l'alcool la partie volatile de l'extrait éthéré, et on saponifie à froid par la potasse alcoolique les éthers myristique et oléique. La solution alcoolique est jetée rapidement dans l'eau et épuisée à l'éther. On entraîne l'extrait ainsi obtenu à la vapeur, en rejetant toujours les dernières portions, et l'on recueille finalement une huile formée principalement d'une cétone, l'*irone*, et d'un peu d'aldéhyde oléique dont on se débarrasse par une ébullition avec l'eau et l'oxyde d'argent. Comme cette irone, qui constitue le parfum de la violette, ne forme pas de combinaison bisulfite, on ne peut la purifier qu'en la combinant à la phénylhydrazine employée en quantité calculée. On laisse reposer le mélange des deux substances à la température ordinaire pendant quelques jours, puis on chasse l'excès de base en même temps que d'autres impuretés par un courant de vapeur; le résidu est constitué par une huile jaune foncé qu'on décompose en la distillant avec l'acide sulfurique étendu. Une dernière distillation dans le courant de vapeur et une rectification dans le vide fournissent l'irone pure.

Irone $C^{13}H^{20}O$. — Cette cétone bout à 144° sous 16 millimètres. Sa densité à 20° est 0,939, son indice de réfraction pour la raie D est 1,50113, ce qui correspond à une réfraction moléculaire égale à 60,24 (théorie 59,54). Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et la ligroïne, presque insoluble dans l'eau. Sa densité de vapeur, prise par la méthode d'Hofmann, a été trouvée égale à 98,5 et 99 (théorie 96). Une détermination cryoscopique en solution acétique a donné comme poids moléculaire 226 (théorie 192). L'irone dévie le plan de polarisation de la lumière jaune de $+ 40^\circ$ pour une longueur de 1 décimètre. L'analyse a fourni les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{13}H^{20}O$.	Trouvé.
C 0/0.....	81.25	81.14-81.02-80.98
H 0/0.....	10.42	10.93-10.66-10.72

L'*ironoximo* $C^{13}H^{20}AzOH$ est une huile soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et la ligroïne. Elle cristallise lentement dans ce dernier dissolvant en paillettes blanches brillantes, fusibles à $121^{\circ},5$; mais elle semble être un mélange d'oximes isomères. On peut facilement en régénérer l'irone inaltérée. L'anhydride acétique chaud ne la transforme pas en nitrile, mais les acides minéraux forts la décomposent en un produit basique (réaction de Beckmann).—Ces deux réactions montrent bien que l'irone est une cétone. De plus, une solution chaude d'hypochlorite de sodium lui enlève un groupe CH^3 à l'état de chloroforme, et il reste un acide sirupeux $C^{11}H^{17}CO^2H$, qu'on n'a pu purifier. L'irone est donc une méthylcétone $C^{11}H^{17}COCH^3$.

Avec la phénylhydrazine, l'irone donne un produit de condensation huileux, tandis qu'avec l'acide *p.* hydrazinebenzoïque, on obtient un composé solide très stable. Malgré cela il n'existe pas de procédé exact jusqu'à présent pour doser l'irone. Cependant on a pu calculer approximativement que 100 kilogrammes de racine d'iris contiennent de 8 à 30 grammes de parfum.

L'odeur de l'irone pure est très forte et semble tout à fait différente de celle de la violette. Cette différence disparaît lorsqu'on en laisse évaporer à l'air une solution alcoolique très diluée.

Irène $C^{13}H^{18}$. — Ce carbure dérive de l'irone par perte d'une molécule d'eau qu'on enlève à celle-ci par l'acide iodhydrique à chaud. (On emploie 30 grammes d'irone, 100 parties d'acide iodhydrique de densité 1,7; 2 à 3 parties de phosphore rouge et 75 parties d'eau.) Le produit est entraîné dans un courant de vapeur, lavé à la potasse et rectifié sur le sodium. Il bout alors à 113° - 115° sous 9 millimètres. C'est un liquide incolore, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène. Densité à 20° , 0,9402; $n_D = 1,5274$ correspondant à une réf. moléc. 5693, (théorie 56,53). Il se résinifie à l'air, brûle avec une flamme fuligineuse et fixe le brome en solution acétique. L'acide sulfurique le dissout déjà à froid, l'acide picrique ne s'y combine pas. Avec l'acide azotique fumant, on obtient des dérivés nitrés dont l'odeur rappelle celle du musc et des nitrocymènes. L'analyse du carbure a donné les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{13}H^{18}$.	Trouvé.
C 0/0.....	89.65	88.61-88.94
H 0/0.....	10.35	10.68-10.64

Lorsqu'on oxyde l'irone avec l'acide chromique ou le permanganate, il se forme, par suite de la rupture de la chaîne, des

quantités variables des acides formique, acétique, pyruvique, isobutyrique et isovalérienique. Par contre, l'irène donne dans certaines conditions des produits d'oxydation moins avancés. Ce sont :

Le *trioxydéhydroirène* $C^{13}H^{16}O^3$, qui s'obtient en traitant l'irène par l'acide chromique en solution acétique légèrement diluée, d'abord à froid, puis à 50-60° pour achever l'oxydation. On épuise à l'éther; la solution étherée, lavée au bicarbonate de soude, est traitée par la potasse qui dissout le trioxydéhydroirène et ne contient plus que de l'irène inaltéré qu'on soumet à une nouvelle oxydation. Le trioxydéhydroirène est dissous dans du carbonate de soude lavé à l'éther, et reprecipité par un courant d'acide carbonique. Cristallisé dans le benzène, on l'obtient en rhomboédres très réfringents, fusibles à 154-155°, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, le benzène bouillant, l'éther et le chloroforme, insolubles dans la ligroïne froide. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau. L'analyse a donné les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$.	Trouvé.
C 0/0.	70.90	70.81-70.61
H 0/0.....	7.27	7.31- 7.29

En évaporant sa solution dans la soude caustique, on obtient un sel sodique cristallisé.

L'*acide irégénonedicarbonique* $C^{13}H^{14}O^5$ se prépare en traitant à froid une solution alcaline de trioxydéhydroirène (1 mol.) par le permanganate étendu (2 mol.) et en ajoutant de temps en temps un peu d'acide acétique. Après quarante-huit heures, on décolore par le bisulfite, on acidifie et on épuise à l'éther. Le produit débarrassé d'un peu de trioxydéhydroirène par un lavage avec du benzène bouillant, cristallise de l'eau chaude en courtes aiguilles ou en prismes obliques fusibles à 227°, solubles dans l'alcool et l'éther, qui ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{13}H^{14}O^5$.	Trouvé.
C 0/0.....	62.40	62.32-62.29
H 0/0.....	5.60	5.72- 5.74

L'*acide irégénonetricarbonique* $C^{13}H^{12}O^7$ se forme par oxydation du précédent ou du trioxydéhydroirène (1 mol.) au moyen du permanganate (4 mol.) en solution alcaline. On extrait, par l'éther, l'acide qui forme une combinaison bisulfitique peu stable qu'on

décompose ensuite par l'acide sulfurique. L'acide irégénonetricarbonique cristallise lentement de sa solution aqueuse refroidie au-dessous de 5° en prismes hydratés qui deviennent anhydres à 110° et fondent à 227° en boursofflant. Il est soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, insoluble dans le benzène et la ligroïne. Sa combinaison avec la phénylhydrazine est insoluble dans l'eau. L'analyse fournit les résultats suivants pour l'acide séché à 110°.

	Calculé pour $C^{12}H^{10}O^7$.	Trouvé.
C 0/0.....	55.72	55.21
H 0/0.....	4.28	4.43

Son sel de baryum $C^{12}H^{10}O^7Ba$ est bien cristallisé.

L'éther triméthylque $C^{10}H^9O(CO^2CH^3)^3$ s'obtient en saturant par l'acide chlorhydrique la solution de l'acide dans l'alcool méthylique. La ligroïne le précipite de sa solution benzénique en petits cristaux durs, fusibles à 127-128°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther.

Acide ionirégénetricarbonique $C^{12}H^{12}O^6$. — C'est le dernier terme d'oxydation de l'irène ou des produits intermédiaires décrits précédemment. Chauffé au-dessus de son point de fusion (227°), l'acide irégénonetricarbonique perd CO et H²O en donnant l'anhydride ionirégénetricarbonique qu'on transforme en acide en le dissolvant dans un alcali et sursaturant. Ce dernier cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans le benzène et la ligroïne, peu solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. A 150°, il perd H²O et se transforme en anhydride qui distille sans décomposition. Ses sels sont bien cristallisés.

Le sel d'argent $C^{12}H^9O^6Ag^3$ donne, par distillation sèche, de l'isopropylbenzène.

L'acide s'obtient encore par oxydation de l'ionène. Il est très stable. Les plus forts oxydants et l'acide sulfurique concentré chaud ne l'attaquent pas. A l'analyse, il a donné les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{12}H^{12}O^6$.	Trouvé.
C 0/0.....	57.14	56.91-57.38
H 0/0.....	4.76	4.91- 4.84

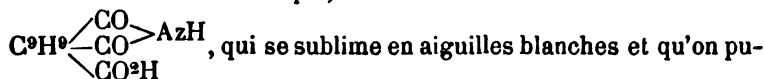
L'éther triméthylque $C^9H^9(CO^2CH^3)^3$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 93°.

L'anhydride ionirégénetricarbonique $C^9H^9 \begin{matrix} \diagup CO \\ CO \\ \diagdown CO^2H \end{matrix} O$, obtenu par

fusion de l'acide, cristallise du benzène en paillettes blanches, fusibles à 214°, solubles dans le carbonate de soude à froid.

	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ⁴ .	Trouvé.
C 0/0.....	61.54	61.54
H 0/0.....	4.27	4.44

Le sel ammoniacal C⁹H⁹(CO²AzH⁴)³ s'obtient sous forme d'une masse cristalline blanche, lorsqu'on évapore la solution de l'acide dans un excès d'ammoniaque. Si on le distille dans un courant d'acide carbonique, il se transforme en un *acide imidé*

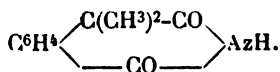


rifie par dissolution dans l'ammoniaque diluée, et sursaturation par l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans les dissolvants organiques, et fond vers 300° en se sublimant un peu au-dessus. Les résultats de l'analyse correspondent bien à la formule C¹²H¹⁴AzO⁴. En dissolvant cet acide dans l'ammoniaque étendue, et précipitant après avoir neutralisé exactement par une solution de nitrate d'ar-

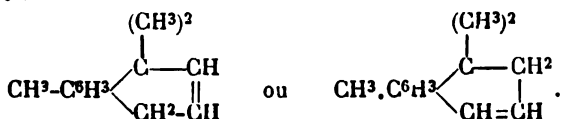
gent, on obtient le sel argentique C⁹H⁹ $\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{Ag} \end{array}$ AzH sous forme

d'une poudre blanche peu altérable à la lumière, et contenant 31.76 0/0 d'Ag (théorie, 31.66).

Ce sel étant soumis à la distillation sèche dans un courant d'acide carbonique a donné, en perdant CO², l'*imide de l'acide diméthylhomophthalique* de Gabriel (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1198)

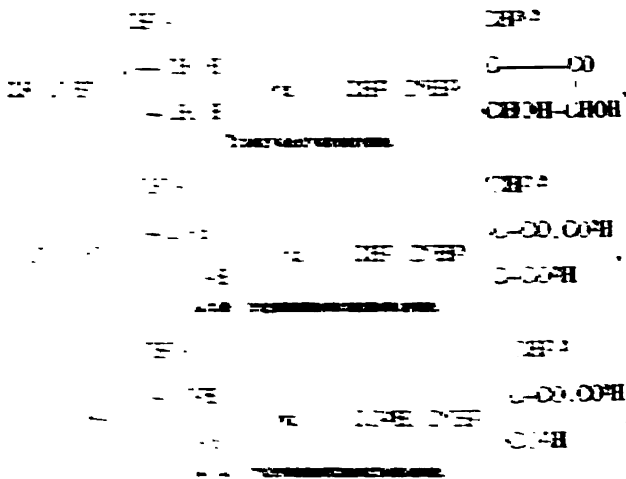


L'opération doit être menée rapidement. Cette imide fond à 118° et possède toutes les propriétés du composé connu. Cette dernière réaction montre que les dérivés de l'irène possèdent un noyau benzénique et dérivent d'un carbure hypothétique, le *déhydroirène* C¹³H¹⁶, auquel on ne peut attribuer que l'une des deux formules suivantes :



22. MÉTHODES PRÉSENTÉES À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Il s'agit de méthodes de recherches possibles pour les produits
de la chimie organique.



Les produits de la chimie organique, tels que les terpènes, ne peuvent être
considérés comme des produits de la chimie organique.

Les

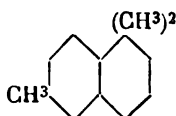
Les

Les

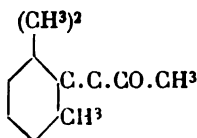
Les produits de la chimie organique, tels que les terpènes, ne peuvent être
considérés comme des produits de la chimie organique.

Les produits de la chimie organique, tels que les terpènes, ne peuvent être
considérés comme des produits de la chimie organique.

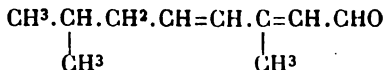
mènes tendrait à faire adopter pour celui-là le schéma que voici :



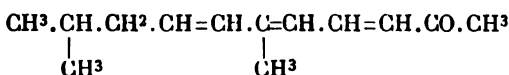
L'irone ne contient plus qu'un seul anneau. Lors de sa transformation en irène, la fermeture de la seconde chaîne se fait au moyen du carbone du carbonyle. De là provient l'existence du groupe méthyle isolé. L'anneau primitif de l'irone doit être conservé dans l'irène, et si l'on admet pour celui-ci le schéma proposé plus haut, la première sera représentée par un schéma analogue à celui de la figure ci-jointe.



L'étude du citral et de ses dérivés a permis d'éclaircir complètement toutes ces constitutions. Le citral, pour lequel on a admis la formule



se condense avec l'acétone en présence d'une solution d'hydrate de baryum pour donner la *pseudo-ionone*



ou diméthyl-2.6-undécatriène-4.6.8-one-10. Le produit brut extrait à l'éther est fractionné dans le vide. On le débarrasse du citral et de l'acétone inaltérés par un courant de vapeur, et l'on rectifie de nouveau. La pseudo-ionone bout à 143-145° sous 12 millimètres. C'est une huile limpide de densité 0,9044 ; $n_D = 1,527$. Réfr. molec. 63,3 au lieu de 60,94. Les alcalis et les acides forts la résinifient facilement. Elle est douée d'une faible odeur très caractéristique et ne donne pas de combinaison bisulfite, mais se combine à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine en formant des liquides visqueux.

	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O.	Trouvé.
C 0/0.....	81.25	80.67
H 0/0.....	10.42	10.50

Ionone $C^{13}H^{20}O$. — La pseudo-ionone se transforme en une cétone isomère plus volatile, plus dense et moins réfringente, l'ionone, lorsqu'on la chauffe quelques heures avec de l'eau (100 p.), de l'acide sulfurique (2,5 p.) et de la glycérine (100 p. pour 20 p. de la cétone). Le produit cède à l'éther une huile qu'on fractionne et dont on recueille la portion passant vers 125-135° sous 12 millimètres. Une rectification dans le vide fournit l'ionone pure, bouillant à 126-128° sous 12 millimètres. Densité à 20°, 0,9351 ; $n_D = 1,507$. Réfr. moléc. 61,1 (théorie 59-54). Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme et possède une odeur de violette. Elle est inactive. Son oxydation fournit plusieurs acides gras inférieurs.*

	Calculé pour $C^{13}H^{20}O$.	Trouvé.
C 0/0.....	81.25	81.14
H 0/0.....	10.42	10.47

Ionène $C^{13}H^{18}$. — Ce carbure s'obtient en chauffant avec l'acide iodhydrique l'ionone, dont il dérive par perte de 1 molécule d'eau. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène, bouillant à 106-107° sous 10 millimètres. Sa densité à 20° est 0,9338 ; $n_D = 1,524$. Réfr. moléc. 57,00 au lieu de 56,52. Il ressemble beaucoup à son isomère, l'irène, se résinifie à l'air et fixe le brome en solution acétique. L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{13}H^{18}$.	Trouvé.
C 0/0.....	89.65	89.37
H 0/0.....	10.35	10.37

Oxydation de l'ionène : 1° par l'acide chromique. — On mélange l'ionène dissous dans un excès d'acide acétique avec 2 fois son poids d'acide chromique additionné d'eau. La solution doit rester claire. Après vingt-quatre heures, on épuise à l'éther auquel on enlève les acides formés par une solution de bicarbonate de soude. La soude caustique retire de l'éther un composé moins acide, l'ionégénalide. Le résidu formé d'ionène est soumis à une nouvelle oxydation. La solution de bicarbonate contient un mélange en proportions variables de trois acides solides qu'on transforme en sels de calcium. Par évaporation de la solution aqueuse, le sel de l'acide ionégénedicarbonique cristallise. Les eaux-mères sont acidulées et épuisées à l'éther ; le résidu évaporé est dissous dans un peu d'alcool, additionné d'un excès d'eau et chauffé jusqu'à

expulsion complète de l'alcool. L'acide ionégénogonique cristallise par refroidissement, tandis que l'acide ionirégénetricarbonique ne se dépose qu'après concentration.

L'acide ionégénogonique $C^{13}H^{14}O^3$ ainsi obtenu est recristallisé dans l'eau bouillante. Il forme alors des aiguilles blanches fusibles à 237° , peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme. Une oxydation énergique le transforme exclusivement en acide ionirégénetricarbonique. Mais si l'on fait agir à froid le permanganate sur sa dissolution dans le carbonate de soude, on obtient un mélange des acides ionirégénetricarbonique, ionégénedicarbonique et ionégénonetricarbonique. L'analyse a donné les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{13}H^{14}O^3$.	Trouvé.
C 0/0.....	71.56	71.10-71.81
H 0/0.....	6.45	6.44- 6.74

L'acide ionégénedicarbonique $C^{12}H^{14}O^4$, obtenu par décomposition de son sel calcique par l'acide chlorhydrique et recristallisé dans l'alcool faible, se présente en prismes limpides peu solubles dans l'eau froide ou chaude, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle, le chloroforme et le benzène bouillant. Chauffé brusquement, il fond à $130-131^\circ$; si on le chauffe lentement, il fond un peu plus bas en se transformant en anhydride $C^{12}H^{12}O^3$, cristallisé en aiguilles blanches fusibles à 105° . L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$.	Trouvé.
C 0/0.....	64.86	64.66
H 0/0.....	6.31	6.61

L'acide qui est bibasique forme un sel de calcium bien cristallisé qui, lorsqu'on le soumet à la distillation sèche avec la chaux sodée, fournit du p.-isopropylméthylbenzène.

L'oxydation de l'acide par le permanganate donne l'acide ionirégénetricarbonique.

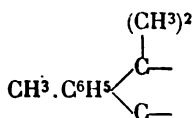
Ionégénalide $C^{12}H^{14}O^3$. — Outre ces trois acides, il se forme, par oxydation de l'ionène, un composé faiblement acide, soluble dans la soude et qui cristallise du benzène bouillant en paillettes translucides, fusibles à 175° , solubles dans l'alcool, le chloroforme et le benzène chaud, insolubles dans l'eau et la ligroïne. A l'analyse, on obtient les résultats suivants :

	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^3$.	Trouvé.
C 0/0.....	69.90	69.85
H 0/0.....	6.80	6.90

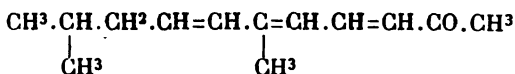
Cette substance possède les propriétés d'une lactone ; aussi lui a-t-on attribué la constitution $C^{10}H^{12} \begin{smallmatrix} \text{CHOH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$, justifiée par le fait que l'ionégénalide est transformée immédiatement par le permanganate en solution alcaline faible en acide ionégènedicarbonique.

2° *Oxydation de l'ionène par le permanganate.* — En opérant à la température ordinaire, en solution alcaline, il se forme de l'acide ionégènetricarbonique $C^{13}H^{13}O^7$ (avec de petites quantités des acides ionégènedicarbonique et ionirégènetricarbonique). Recristallisé dans l'eau, cet acide forme de petits cristaux granuleux très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'éther acétique, insolubles dans le benzène, le chloroforme et la ligroïne. C'est un acide cétonique qui se combine au bisulfite, mais sans pouvoir ensuite être régénéré sans altération. Il contient 2 molécules d'eau de cristallisation qui partent incomplètement à 100° en même temps que l'acide se décompose. L'acide hydraté fond à $140-145^\circ$, redevient solide à 150° pour se ramollir vers $199-201^\circ$ et fondre de nouveau à $207-208^\circ$. Il se décompose ainsi graduellement en donnant l'anhydride de l'acide ionirégènetricarbonique.

L'irène et l'ionène sont donc deux carbures isomériques à propriétés très voisines. Ce sont, ainsi que le prouve leur mode d'oxydation, des dérivés triméthylés d'un tétrahydure de naphthalène, possédant trois doubles liaisons, dont deux appartiennent à une chaîne fermée telle que l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène la transforme en un noyau benzénique. Le produit final d'oxydation est pour tous deux l'acide ionirégènetricarbonique. Les deux carbures doivent donc contenir le même groupement

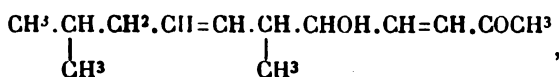


L'ionène se forme à partir de l'ionone, isomère cyclique de la pseudo-ionone

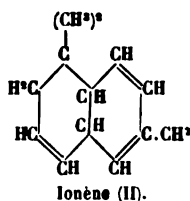
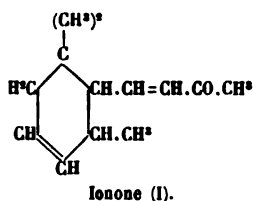


Lors de la transformation de cette dernière en ionone, une des doubles liaisons devient simple, en même temps qu'il y a fermeture d'une chaîne à 6 atomes de carbone. Or, il faut remarquer que les deux liaisons éthyléniques et les groupements qui appar-

tiennent au radical aromatique des produits d'oxydation de l'ionène ne peuvent être rattachés à cette chaîne cyclique, car alors une oxydation ménagée de l'ionone fournirait directement des dérivés benzéniques, ce qui n'est pas le cas ; en effet, on n'obtient que des acides gras inférieurs par suite de la destruction profonde de la chaîne. Donc l'anneau de l'ionone n'a qu'une seule double liaison qui se retrouve dans l'ionène. Le mécanisme de la transformation s'explique maintenant facilement. Sous l'action des acides étendus, la pseudo-ionone fixe de l'eau en donnant

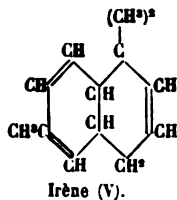
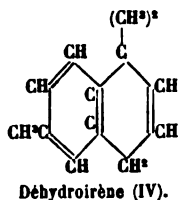
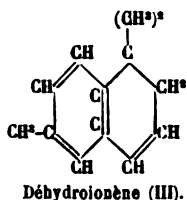


puis la chaîne se ferme, tandis qu'il s'élimine une autre molécule d'eau entre le 2° et le 7° atome de carbone. L'ionone sera donc représentée par le schéma (I)



Une deuxième élimination d'eau entre le méthyle isolé et le carbonyle fournira l'ionène (II). Il faut remarquer que le radical commun à l'ionène et à l'irène contient deux carbones asymétriques, ce qui s'accorde parfaitement avec les propriétés optiques des carbures.

Quant aux produits d'oxydation de l'ionène, on peut les faire dériver d'un déhydro-ionène hypothétique, analogue au déhydroirène $\text{C}^{13}\text{H}^{16}$, représenté par le schéma (III)

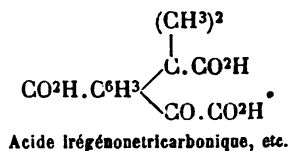
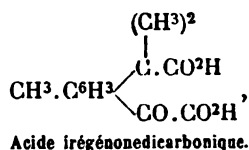
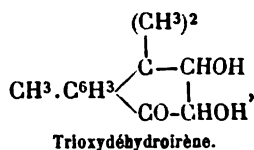
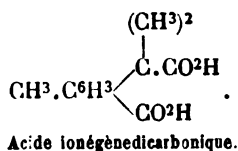
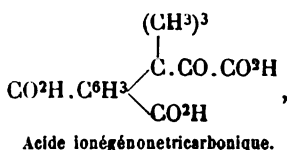
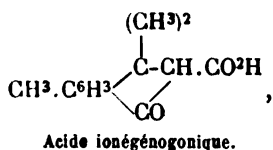


C'est l'une des deux constitutions qu'on avait reconnues possibles pour le déhydro-irène ; il ne reste donc plus qu'à adopter l'autre pour ce dernier (IV). L'irène aura la constitution (V), qui

ne diffère de celle de l'ionène que par la position d'une double liaison.

Ces différences de constitution correspondent parfaitement aux divergences qu'on observe dans l'oxydation des carbures. En effet, c'est certainement la formule de l'irène qui offre le plus de stabilité. Il n'est donc pas étonnant que ses produits d'oxydation possèdent encore 13 atomes de carbone, tandis que ceux de l'ionène n'en possèdent plus que 12, l'un étant parti à l'état d'acide carbonique. De même, tandis que l'acide irégénonetricarbonique est assez stable, son isomère l'acide ionégénonetricarbonique se décompose extrêmement facilement.

De la formule de l'irène et de l'ionène, il est facile de déduire celles de leurs dérivés :



L'ionone et l'irone n'ont pas d'action toxique sur l'organisme. Leur odeur est presque la même; celle de l'ionone est peut-être un peu plus douce et plus rapprochée de celle de la violette, mais l'irone est difficile à débarrasser d'impuretés qui altèrent un peu son odeur; aussi pourra-t-on prochainement la remplacer avec avantage par l'ionone dans son emploi en parfumerie.

N° 186. — Sur les isomères acycliques du bornéol (suite et fin);
par M. Ph. BARBIER.

Les formes naturelles des alcools $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ ne sont pas nécessairement des formes instables; il existe, en effet, des essences qui sont presque exclusivement constituées par la modification stable; ce fait a une certaine importance, car il fait entrevoir

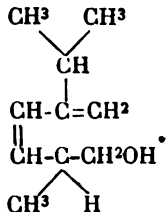
comme possible l'existence des deux formes correspondantes, soit dans la même essence, soit dans deux essences distinctes.

Dans ce mémoire, je me propose de démontrer l'exactitude de cette prévision.

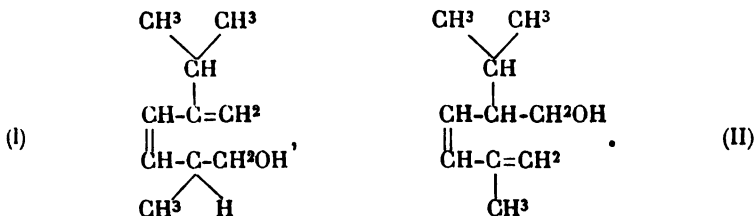
Rhodinol. — Les diverses essences de roses ne possèdent pas une composition identique ; les unes, telle que l'essence de roses bulgare, contiennent un principe de nature alcoolique répondant à la formule $C^{10}H^{20}O$, ainsi que l'ont montré MM. Markovnikoff (1) et Reformatsky ; les autres, telles que les essences françaises et allemandes, renferment, d'après les recherches de M. Eckart et les miennes, un alcool particulier de formule $C^{10}H^{18}O$, qui a reçu le nom de rhodinol.

Les travaux de M. Eckart (2) montrent que le rhodinol est un alcool primaire actif, contenant deux liaisons éthyléniques, donnant, par une oxydation profonde de la molécule, de l'acide valériannique, ainsi que les acides acétique, formique et carbonique. Il fournit en outre, par l'action des agents de déshydratation énergiques, tels que chlorure de zinc, anhydride phosphorique, à côté de grandes quantités de polymères, un terpène que M. Eckart admet être le dipentène.

Pour interpréter ses résultats, il a proposé la formule



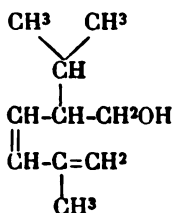
Dans un mémoire précédent, j'ai établi que les alcools primaires actifs à deux liaisons éthyléniques qui appartiennent à ce groupe de corps ne pouvaient être représentés que par l'une ou l'autre des deux formules suivantes :



(1) MARKOVNIKOFF, *Ber. Chem. G.*, 1890, p. 3191; *Journal f. prakt. Chemie*, t. 48, 1893.

(2) ECKART, *Archiv. der pharm.*, t. 29, p. 355-389.

et j'ai démontré que la formule (I), proposée par M. Eckart pour le rhodinol, devait être attribuée au licaréol et à ses modifications optiques et stéréo-isomériques ; de plus, il est facile de voir que cette formule ne rend pas compte de la production d'acide valériannique par oxydation, tandis que la formule (II) exprime très exactement toutes les propriétés constatées par l'étude chimique du rhodinol qui, par suite, doit être représenté par l'expression



Cette formule, qui est celle d'un dérivé éthylénique disubstitué symétrique, permet de prévoir pour le rhodinol l'existence de deux isomères stéréochimiques ayant entre eux les mêmes relations que celles qui existent entre le licaréol et le licarhodol.

J'ai retiré le rhodinol qui a servi à mes expériences de l'essence de roses débarrassée préalablement de son stéaroptène ; cet alcool distille même en grande masse sans aucune altération sous pression réduite ; il suffit de quelques rectifications pour l'obtenir bouillant à point fixe. La fraction qui passe entre 124-125°,5, sous une pression de 17 millimètres, m'a donné à l'analyse les chiffres correspondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$:

Matière.....	0,3695
CO^2	1,051
H^2O	0,3925

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C	77.6	77.9
H	11.8	11.6

Le rhodinol, ainsi obtenu par fractionnement de l'essence de roses, se présente sous forme d'un liquide huileux parfaitement incolore, d'une odeur suave, bouillant à 126° sous une pression de 16 millimètres ; sa densité à 0° égale 0,8946 ; ses indices sont, à 23°,8 :

$$n_{645} = 1,4672,$$

$$n_{452,6} = 1,4816,$$

Sous une épaisseur de 2 décimètres, il dévie à gauche de $-6^{\circ},14'$ à la température de 23°,8.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec réagit énergiquement sur le rhodinol refroidi avec de l'eau glacée ; il y a élimination d'eau et formation d'un liquide passant à la distillation à 145-147° sous une pression de 18 millimètres ; ce corps contient une quantité de chlore correspondante à un dichlorhydrate.

0,3345 de matière ont donné 0,461 de chlorure d'argent, ce qui fait en centièmes 34,0 au lieu de 33,9 qu'exige la formule $C^{10}H^{18}Cl^2$.

Ce dichlorhydrate est liquide et possède une densité à 0° égale à 1,054 ; traité à l'ébullition par une dissolution d'acétate de potassium dans l'acide acétique cristallisable, il perd 2HCl et donne un carbure de formule $C^{10}H^{16}$, bouillant à 178-179°, qui est pour la majeure partie constitué par du dipentène, ainsi que je l'ai constaté par la formation du tétrabromure fusible à 123-124°.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, qui agit d'abord comme déshydratant, la chaîne se ferme, et le carbure à chaîne fermée qui prend naissance fixe 2 molécules d'acide chlorhydrique.

Un mélange équimoléculaire de rhodinol et d'anhydride acétique, chauffé à 150° pendant huit heures en vase clos, se transforme intégralement en éther rhodinolacétique ; le phénomène de déshydratation qui, lorsqu'il s'agit d'une modification instable, détermine la formation d'un limonène, ne se produit pas dans le cas du rhodinol, et il suffit d'une rectification pour isoler l'éther pur.

Cet éther est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 130-131° sous une pression de 15 millimètres ; sa densité à 0° est 0,9214 et ses indices sont, à la température de 23°,9 :

$$n_{645} = 1,4526,$$

$$n_{432,6} = 1,4661,$$

Il a donné à l'analyse les chiffres correspondants à la formule $C^{10}H^{17}OC^2H^3O$:

Matière.....	0,3335
CO ²	0,8971
H ² O.....	0,3150

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	73.3	73.4
H.....	10.4	10.2

La potasse alcoolique saponifie très rapidement l'éther rhodinol acétique, et le rhodinol régénéré bout comme le précédent entre 124-125° sous une pression de 16 millimètres ; mais sa densité à 0°

a augmenté, elle est devenue 0,8896 ; ses indices ont varié également, et ils sont maintenant à 25°,3 :

$$n_{645} = 1,4653, \quad n_{452,6} = 1,4795,$$

Sous une épaisseur de 2 décimètres, il dévie de $-4^{\circ}36'$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = -2^{\circ}37'.$$

Ces nouvelles valeurs, très voisines des premières, sont celles qu'il convient d'adopter pour le rhodinol pur, lequel, en traversant la combinaison acétique, n'a subi aucun changement isomérique, mais simplement une purification.

Le rhodinol est donc une modification naturelle stable pour laquelle, étant donnée la similitude de constitution et de fonction qu'elle offre avec les licarhodols gauche et droit, il est permis de prévoir l'existence de formes stéréo-isomériques analogues à celles que présentent ces derniers.

J'ai donc été conduit à admettre :

1° Une forme droite instable correspondant au rhodinol gauche stable ;

2° Une modification gauche instable répondant au rhodinol droit stable.

La modification droite instable qui donnerait le rhodinol gauche dont l'étude précède n'est pas encore connue ; mais j'ai trouvé dans l'essence de linaloès un alcool $C^{10}H^{18}O$ qui n'est autre que la forme gauche instable donnant le rhodinol droit stable.

Linalol. — Cet alcool s'extract de l'essence de linaloès à l'aide de fractionnements répétés dans le vide. Il se présente sous forme d'un liquide généralement huileux, bouillant à 98-100° sous une pression de 14 millimètres, ayant une densité à 0° égale à 0,8869, et dont les indices à la température de 23°,4 sont

$$n_{645} = 1,4578, \quad n_{452,6} = 1,4715,$$

Son pouvoir rotatoire à la température de 23°,4 est

$$[\alpha]_D = -11^{\circ}55'.$$

Le linalol a fourni à l'analyse des chiffres qui correspondent à la formule $C^{10}H^{18}O$.

Matière.....	0,3550
CO ²	1,009
H ² O.....	0,3770

En centièmes :

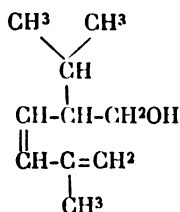
	Trouvé.	Théorie.
C.....	77.4	77.9
H.....	11.7	11.6

L'étude chimique de cet alcool m'a fourni des résultats en tous points comparables à ceux que j'ai obtenus avec le licaréol ; pour éviter des redites fastidieuses, je me contenterai de les signaler sans entrer dans les détails.

Le linalol donne à l'oxydation une aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ et un acide $C^{10}H^{16}O^2$; il fournit en même temps de l'acide valérianique en quantités très notables. Ce fait est très important, car il permet de choisir entre les deux formules citées plus haut celle qu'il convient d'attribuer au linalol.

Avec le brome, il engendre un tétrabromure $C^{10}H^{18}Br^4O$, et le gaz chlorhydrique le transforme avec élimination d'eau en un dichlorhydrate liquide $C^{10}H^{18}Cl^2$, susceptible de régénérer un terpène tétratmique $C^{10}H^{16}$ par perte d'acide chlorhydrique.

En appliquant à ces résultats les mêmes raisonnements que ceux que j'ai employés pour déduire la formule de constitution du licaréol, j'arrive pour le linalol à l'expression



qui est précisément celle qui exprime la constitution du rhodinol, ainsi que je l'ai indiqué plus haut.

Mais tandis que le rhodinol se change en éther acétique sans se modifier isomériquement sous l'influence de l'anhydride acétique à 150° , le linalol, dans les mêmes circonstances, donne un limonène $C^{10}H^{16}$, sur lequel je reviendrai plus tard, et un éther acétique $C^{10}H^{17}OC^2H^3O$ d'un alcool différent du linalol générateur ; en un mot, le linalol dont il est question ici représente la modification instable du rhodinol.

L'éther acétique obtenu par chauffage à 150° du linalol avec l'anhydride acétique est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant sans décomposition à $128^\circ,5$ sous

une pression de 14 millimètres ; sa densité à 0° est égale à 0,9402, et ses indices sont à la température de 17°,9 :

$$n_{645} = 1,4594, \quad n_{452,6} = 1,4732.$$

Il a donné à l'analyse les chiffres correspondants à la formule $C^{10}H^{17}OC^2H^3O$:

Matière.....	0,4918
CO ²	1,3302
H ² O.....	0,4552

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	73.3	73.4
H.....	10.2	10.2

Cet éther, saponifié à l'aide de la potasse alcoolique au bain-marie, met en liberté un alcool de formule $C^{10}H^{18}O$, se présentant sous la forme d'un liquide huileux, incolore, bouillant sans décomposition aux environs de 123° sous une pression de 14 millimètres, possédant une densité à 0° de 0,9021.

Les indices de cet alcool sont, à la température de 17°,7 :

$$n_{645} = 1,4758, \quad n_{452,6} = 1,4909,$$

Sous une épaisseur de 2 décimètres, il donne une déviation à droite de + 3°,24'.

L'analyse de ce corps a donné des chiffres qui correspondent à la formule $C^{10}H^{18}O$:

Matière.....	0,2675
CO ²	0,7620
H ² O.....	0,2795

En centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	73.6	73.9
H.....	11.6	11.6

L'examen chimique attentif de ce nouvel alcool m'a démontré qu'il possédait la même constitution que le linalol primitif ; il est, par conséquent, la forme stéréo-isomérique stable, c'est-à-dire le *rhodinol droit*.

Ce résultat est tout à fait comparable à celui que j'ai obtenu dans l'étude du licaréol ; j'ai montré, en effet, que le licaréol gauche donnait un stéréo-isomère droit et qu'au licaréol droit correspondait un stéréo-isomère gauche.

Le rhodinol droit, obtenu dans l'action de l'anhydride acétique

sur le linalol à 150°, est un mélange de rhodinol droit et de rhodinol inactif par compensation, ce dernier en proportion telle que, exception faite pour l'action sur la lumière polarisée qu'il diminue sans en changer le signe, il communique au mélange ses propriétés physiques propres.

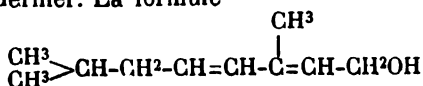
Le nouvel alcool, en raison de cette circonstance, s'éloigne donc par ses propriétés physiques de son isomère optique, le rhodinol gauche; mais il s'identifie par ses propriétés physiques et chimiques avec le géraniol que l'on rencontre dans diverses essences, notamment dans l'essence d'andropogon Schoenanthus.

Pour bien mettre ce fait en évidence, j'ai réuni, dans le même tableau les propriétés physiques du nouvel alcool et du géraniol, ainsi que celles de leurs éthers acétiques.

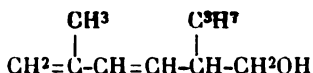
POINT D'ÉBULLITION.	NOUVEL ALCOOL 124°; $\lambda = 16^{\text{mm}}$.	GÉRANIOL 126°; $\lambda = 16^{\text{mm}}$.
Densité à 0°	0,9021	0,9023
Indices { $n_{\text{D}645}^{\text{D}}$	1,4758	1,4750
..... { $n_{\text{D}52,6}^{\text{D}}$	1,4909	1,4904
Déviatiou au polarimètre	+ 3° 24'	faiblement lévogyre
POINT D'ÉBULLITION.	ÉTHER ACÉTIQUE du nouvel alcool 128° 5; $\lambda = 14^{\text{mm}}$.	ÉTHER géraniolacétique 129-130°; $\lambda = 14^{\text{mm}}$.
Densité à 0°	0,9402	0,9389
Indices { $n_{\text{D}645}^{\text{D}}$	1,4594	1,4614
..... { $n_{\text{D}52,6}^{\text{D}}$	1,4732	1,4758

Il résulte de ce qui précède que l'action de l'anhydride acétique transforme le linalol gauche en rhodinol droit et en rhodinol racémique, lequel est identique avec le géraniol; l'identité aurait été rigoureuse si, au lieu d'agir sur le linalol gauche, on avait effectué la réaction sur le linalol droit encore inconnu; il est, en effet, facile de voir que, dans ce cas, on aurait eu un mélange de rhodinol racémique ou géraniol et de rhodinol gauche donnant son signe au mélange.

L'identité constatée du rhodinol racémique et du géraniol conduit, en outre, à une remarque importante relativement à la constitution de ce dernier. La formule



donnée par Semmler pour représenter la constitution du géraniol, qui est celle d'un alcool inactif par constitution et comportant quatre modifications stéréo-isomériques, ne répond pas aux faits mentionnés ci-dessus ; il est nécessaire, pour en tenir compte, de lui substituer la formule

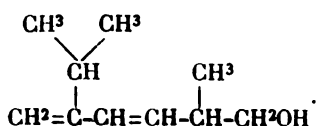


qui est celle des rhodinols droit et gauche et par suite celle de l'isomère inactif par compensation.

Je terminerai cette étude sur les alcools incomplets à chaîne ouverte, isomères du bornéol, en présentant quelques considérations générales qui serviront de conclusion à ce travail.

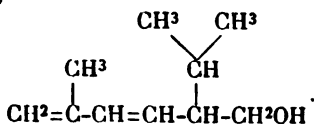
Tous les alcools primaires, à deux liaisons éthyliques, actifs ou racémiques, répondant à la composition exprimée par la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, se partagent en deux groupes de corps chimiquement isomères.

Le premier groupe comprend des corps dont la constitution est exprimée par la formule



Le type des alcools de ce groupe est le *licaréol* ; ils sont caractérisés par ce fait qu'ils ne donnent pas d'acide valérienique à l'oxydation.

Le second groupe contient des corps ayant une constitution définie par la formule



Ils ont pour type le *linalol* et fournissent de l'acide valérienique par oxydation.

On voit que l'isomérisie des deux groupes tient à la position de l'une des liaisons éthyliques par rapport aux atomes de carbone substitués.

Les alcools de chacun de ces deux groupes présentent, en outre, la double isomérisie stéréochimique et optique ; il en résulte que

chaque groupe pourra être constitué par six modifications distinctes comprenant trois modifications (*droite, gauche et racémique*) instables et trois modifications (*gauche, droite et racémique*) stables.

Dans le premier groupe, les formes instables sont le licaréol gauche et le licaréol droit ; je n'ai pas rencontré la forme racémique instable, mais il est aisé d'en concevoir l'existence et même de la créer ; il suffit pour cela de mélanger à molécules égales les licaréols droit et gauche.

Les formes stéréo-isomériques stables sont le licarhodol droit correspondant au licaréol gauche et le licarhodol gauche qui correspond au licaréol droit ; le stéréo-isomère racémique stable, que je n'ai pas isolé, s'obtiendrait comme il est dit plus haut.

Dans le second groupe, les formes instables sont : 1° le linalol gauche que j'ai isolé et étudié plus haut, qui a pour stéréo-isomère stable le rhodinol droit.

2° Le linalol droit, encore inconnu, mais dont on connaît la forme stéréo-isomérique stable, qui est le rhodinol gauche de l'essence de roses ; la forme racémique instable n'est pas connue, mais le stéréo-isomère racémique stable n'est autre que le géraniol de l'essence d'andropogon Schoenanthus.

Les formes stéréo-isomériques instables, quel que soit le groupe auquel elles se rattachent, sont, au point de vue physique, très différentes des formes stables ; elles possèdent des points d'ébullition compris entre 95 et 100° sous une pression de 15 millimètres ; les valeurs de la densité et des indices sont toujours notablement inférieures à celles qu'offrent les stéréo-isomères stables correspondants. Enfin les formes instables et les modifications stables qui leur correspondent présentent toujours des pouvoirs rotatoires de sens inverse.

Les stéréo-isomères instables, sous une influence déshydratante ménagée, présentent la curieuse propriété de se transformer en hydrocarbures cycliques dont les propriétés se confondent avec celles des terpènes naturels désignés sous le nom de limonènes.

Les modifications stéréo-isomériques stables possèdent des points d'ébullition compris entre 120 et 125° sous une pression de 15 millimètres. Pour les transformer en composés cycliques, il faut l'intervention d'un agent de déshydratation énergique.

Les modifications des alcools $C^{10}H^{18}O$, telles que je viens de les définir, existent à l'état libre ou à l'état d'éthers dans un grand nombre d'essences provenant des végétaux les plus divers, appar-

tenant aux familles botaniques les plus dissemblables ; elles jouent donc, au double point de vue de la science chimique pure et de la physiologie végétale, un rôle aussi important que celui des terpènes, dont elles expliquent le mode de formation et la présence dans les huiles essentielles.

**N° 187. — Étude sur l'ésérine; par MM. A. PETIT
et M. POLONOVSKY.**

L'ésérine ou la physostigmine est, comme l'on sait, le principe alcaloïdique de la fève de Calabar, d'où il a été retiré à l'état impur par Hesse et Jobst. Plus tard, M. Vée a réussi à l'obtenir cristallisé et à établir par l'analyse sa formule. Les mêmes chimistes ont donné quelques-unes des propriétés de cette base et ont préparé quelques sels — tous excessivement déliquescents. Ce n'est que beaucoup plus tard que M. Merck a obtenu et décrit le salicylate d'ésérine, le premier sel de cet alcaloïde qui ait présenté une combinaison cristallisée et stable.

En 1888, M. Eber publia dans la *Pharmaceutische Zeitung* une note sur l'éséridine qu'il obtient par l'action de l'acide sulfureux sur l'ésérine et qu'il décrit comme une base de la composition $C^{15}H^{23}Az^3O^3$, formée par addition des éléments d'une molécule d'eau à l'ésérine.

A part ces quelques documents épars et quelques réactions colorées qui ont été signalées (le bleu d'ésérine, par Petit ; la rubrésérine, par Duquesnel, et la chlorésérine, par Ferreira de Silva), on n'a fait jusqu'à présent sur cet alcaloïde aucune étude de nature à éclairer sa constitution chimique, bien qu'on soit arrivé à le fabriquer en grande quantité et dans un état de pureté parfaite.

C'est dans le but de jeter quelque lumière sur la nature de cette base que nous avons entrepris cette étude et, bien que nos recherches soient encore loin d'être terminées, nous croyons pouvoir déjà exposer dans cette note les résultats obtenus.

Quelques remarques sur l'ésérine. — Veut-on obtenir l'ésérine en grands cristaux bien déterminés, on n'a qu'à la dissoudre dans le benzène à chaud et à abandonner la solution à l'abri de l'air dans un endroit sec. A mesure que le solvant s'évapore, il se dépose sur les parois et au fond du vase de grands prismes aplatis et transparents. Contrairement à ce qu'on trouve avancé dans plusieurs livres de chimie (Chastaing entre autres), le point de fusion de l'ésérine cristallisée n'est pas 69°, mais bien 105-106°.

Un dosage d'azote que nous avons fait avec ce produit pur a confirmé la formule $C^{15}H^{21}Az^3O^3$ donnée par Vée.

Matière.....	0 ^{gr} ,2923
Azote trouvé à 16° et 765 ^{mm}	38 ^{cc}
	Calculé pour $C^{15}H^{21}Az^3O^3$.
Azote en centièmes.....	15.5 % 15.27 %

Nous avons en outre déterminé le pouvoir rotatoire de l'ésérine pure en différentes solutions :

Matière.....	0 ^{gr} ,5
Volume du dissolvant.....	20 ^{cc}
Longueur du tube.....	20 ^{cm}
Température.....	18 à 20°

Solutions.	Déviation polarimétriques observées.	$\alpha_{(D)}$.
Chloroforme.....	== - 4°1	== - 82°
Alcool à 98 0/0.....	== - 4,45	== - 89
Benzène.....	== - 6	== - 120
Toluène.....	== - 6	== - 120

Sur quelques nouveaux sels d'ésérine.

Comme on l'a dit précédemment, tous les sels d'ésérine connus jusqu'à présent sont, à part le salicylate, très déliquescents et par conséquent difficiles à obtenir entièrement purs. L'importance qu'ont les sels d'ésérine en thérapeutique nous a déterminés à chercher quelques nouveaux sels bien cristallisés et stables. Voici le mode de préparation et les propriétés de ceux que nous avons préparés.

Benzoate d'ésérine. — On dissout séparément 27^{gr},5 d'ésérine et 12^{gr},5 d'acide benzoïque dans l'éther absolu et on mélange les deux solutions. Ce mélange exposé à une évaporation lente, abandonne de petits prismes très durs et blancs. Les cristaux sont ensuite lavés avec un peu d'éther afin d'enlever les dernières traces d'acide benzoïque.

Le benzoate d'ésérine est parfaitement bien cristallisé et très stable. Il peut rester longtemps à l'air sans s'altérer. Son point de fusion est de 115° à 116°.

Dosage d'acide benzoïque.

Matière.....	0 ^{gr} ,687
Acide benzoïque trouvé.....	0,209
Acide benzoïque en centièmes.....	30.4 %
soc. CHIM., 3 ^e SÉR., T. IX, 1893. — Mémoires.	64

La formule $C^{15}H^{21}Az^3O^2.C^6H^5COOH$ exige acide benzoïque 30,7 0/0.

Détermination du pouvoir rotatoire.

Matière.....	0 ^{er} ,2806
Alcool à 98 0/0.....	15 ^{cc}
Déviatiun polarimétrique observée (longueur du tube, 20 ^{cm}).....	— 3°,67
$\alpha_{(D)}$	—98°,1

Le benzoate d'ésérine est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. La solubilité dans l'eau à 18° est de 1 pour 4. Les solutions sont neutres.

Métacrésotinate d'ésérine $C^{15}H^{21}Az^3O^2.C^6H^5$ $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Tandis que

l'acide paracrésotinique (point de fusion 151°) donne avec l'ésérine un sel qui est très hygroscopique et très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, on obtient avec son isomère l'acide métacrésotinique, dont le point de fusion est 172°, un sel bien cristallisé et stable qui n'est pas soluble dans l'éther.

On dissout séparément quantités équivalentes d'ésérine et d'acide métacrésotinique dans l'éther. En mélangeant les deux solutions, on aperçoit d'abord un trouble qui se transforme après quelques instants en un précipité cristallin qui tombe au fond du vase. On filtre et on sèche les cristaux à l'air.

Ce sont de petits prismes blancs qui fondent à 156-157°. Ils sont très stables à l'air et à la lumière. Exposés pendant plusieurs semaines à l'air, ils ne subissent pas la moindre altération.

Détermination du pouvoir rotatoire.

Matière.....	0 ^{er} ,3484
Alcool à 98 0/0.....	15 ^{cc}
Déviatiun polarimétrique observée (longueur du tube, 20 ^{cm}).....	— 3°,7
$\alpha_{(D)}$	—79°,6

Ce sel est presque insoluble dans l'éther et difficilement soluble dans l'eau. A 15°, 100 centimètres cubes en dissolvent 1^{er},7. Les solutions sont absolument neutres et se conservent assez longtemps sans se colorer.

Citrate acide d'ésérine. — En mélangeant des solutions éthérées d'ésérine et d'acide citrique (l'acide citrique se dissout en quantités assez considérables dans l'éther, surtout à chaud), il se précipite du citrate acide d'ésérine en poudre blanche cristalline.

Même en employant un grand excès d'ésérine, c'est toujours un sel acide qui se forme dans ces conditions. On filtre rapidement et on sèche le produit sur l'acide sulfurique.

Ce sel est très hygroscopique et très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions ont une réaction acide.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique a été trouvé

$$\alpha_{(D)} = -74^{\circ},5.$$

Le tartrate neutre d'ésérine s'obtient en saturant rigoureusement une quantité déterminée d'ésérine par l'acide tartrique. La solution est abandonnée dans le vide sur l'acide sulfurique. Après plusieurs jours, il reste une masse cristalline (système cubique) pulvérulente. Ce sel est très déliquescent.

Considérations générales sur la constitution de l'ésérine.

L'analyse des sels cristallisés d'ésérine a établi d'une manière certaine que cet alcaloïde est une base monoacide ; car elle ne se combine qu'avec un équivalent d'un acide monobasique. Le caractère fortement basique de cet alcaloïde est probablement dû à un des trois azotes contenus dans la molécule. Mais en examinant bien les propriétés de ce composé, on trouve qu'il possède à côté de sa basicité un caractère faiblement acide. Ainsi les alcalis caustiques augmentent considérablement sa solubilité dans l'eau. Ses solutions alcalines prennent, en s'oxydant rapidement au contact de l'air, une coloration rouge foncé, ainsi qu'on l'observe avec les phénols et ses dérivés.

Avant d'entreprendre l'étude du noyau complexe de cette base, nous nous sommes attachés à établir, par une série d'expériences, la nature des deux atomes d'oxygène et des trois atomes d'azote qui y sont renfermés.

La manière dont se comporte l'ésérine vis-à-vis des alcalis semble déjà indiquer la présence d'un groupe, de fonction faiblement acide, tel qu'un oxhydrile ou un imide. Les faits que nous allons exposer justifient encore davantage cette supposition.

1° Lorsqu'on fait agir l'acide acétique anhydre sur l'ésérine, on obtient un composé solide, peu soluble dans l'eau et l'éther, soluble dans les acides, et qui est probablement un dérivé acétylé de l'ésérine ;

2° L'ésérine chauffée avec l'anhydride benzoïque donne nais-

sance également à un produit peu soluble dans l'eau et dans l'éther ;

3° L'isocyanate de phényle en solution dans le benzène réagit vivement sur l'ésérine, en formant un corps difficilement soluble dans l'éther. (Comme l'on sait, on se sert de l'isocyanate de phényle lorsqu'il s'agit de rechercher dans une combinaison la présence d'un groupe OH ou AzH.)

Nous nous occupons à l'heure actuelle de la purification de ces combinaisons difficilement cristallisables, afin de pouvoir les soumettre à une analyse complète qui nous permettrait d'établir d'une manière certaine leur constitution.

Nous avons constaté, en outre, que l'ésérine ne forme pas d'hydrazone avec la phénylhydrazine, ni en solution alcoolique, ni en solution acétique. Il n'y a donc pas lieu d'admettre la présence

d'un groupe purement cétonique $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CO.} \end{array}$. Par contre, il paraît ressortir

de l'expérience que nous allons décrire qu'un oxygène se trouve bien dans l'ésérine sous forme d'un carbonyle dans un groupe

acido-éther ou acide-amide $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CO.} \\ | \\ \text{X} \end{array}$.

Distillation de l'ésérine avec la poudre de zinc. — On mélange intimement 2 grammes d'ésérine avec 25 grammes de zinc en poudre. Le mélange est introduit dans une cornue et distillé à feu nu. Il passe d'abord un liquide d'une odeur fortement ammoniacale et ensuite une huile dense qui se solidifie au contact de l'air. Quand la distillation est terminée, on ajoute de l'eau au contenu du récipient. Le liquide ammoniacal s'y dissout en toutes proportions. On sépare, par filtration, la solution aqueuse de l'huile surnageante et on la sature par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on ajoute l'acide, il se produit dans la liqueur alcaline un fort dégagement d'acide carbonique qui ne cesse que quand la solution est complètement saturée. La solution neutralisée est mise à évaporer au bain-marie. Elle laisse une masse cristalline, d'une couleur brunâtre, qu'on reprend par l'alcool absolu bouillant. La solution alcoolique est décolorée par le noir animal et abandonnée à une évaporation lente sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi des cristaux qui, lavés avec un peu d'alcool froid, présentent des lamelles blanches hygroscopiques et fusibles à 226-227°. Ce sel

est du chlorhydrate de monométhylamine que nous avons caractérisé par son analyse et ses propriétés.

Dosage de chlore.

Matière.....	0 ^{gr} ,1255
Chlorure d'argent.....	0,2675
Chlore.....	0,0661
Calculé pour $\text{CH}^3\text{AzH}^2 \cdot \text{HCl}$.	
Chlore en centièmes.....	52.7 % 52.6 %

Dosage d'azote.

Matière.....	0 ^{gr} ,1446
Azote trouvé à 14° et 757 ^{mm}	25 ^{cc} ,8
Calculé pour $\text{CH}^3\text{AzH}^2 \cdot \text{HCl}$.	
Azote en centièmes.....	20.9 % 20.7 %

Traité par un alcali caustique, ce sel dégage un gaz combustible très soluble dans l'eau et possédant l'odeur ammoniacale et éthérée de la méthylamine. Le sel est très soluble dans l'alcool absolu et a un point de fusion net, ce qui le différencie du chlorhydrate d'ammoniaque.

Nous croyons à cette occasion devoir faire remarquer que dans les livres classiques de chimie, tels que la *Chimie de Roscoe et Schorlemmer*, le *Dictionnaire de Wurtz*, etc., le point de fusion du chlorhydrate de monométhylamine est indiqué vers 100°. Cette indication n'est pas exacte, car le chlorhydrate de monométhylamine bien cristallisé fond nettement entre 226 et 227°.

L'huile qui a passé pendant la distillation a été également examinée; on peut la séparer par des traitements appropriés en trois corps de fonctions différentes : un produit basique, une huile neutre insoluble dans les acides et une substance qui se dissout dans les alcalis caustiques et qui en est précipitée par les acides et même par l'acide carbonique. Après plusieurs purifications et cristallisations répétées dans l'éther, nous en avons isolé à l'état pur de petites quantités d'un corps qui possède un caractère phénolique et qui cristallise en longues aiguilles fondant à 107°. L'analyse de ce corps n'a pas encore pu être faite à cause des faibles quantités obtenues. Nous nous en réservons l'étude ainsi que celle des deux autres produits huileux obtenus pendant la distillation.

Action de la lessive de potasse sur l'ésérine. — Lorsqu'on distille l'ésérine avec une solution de potasse (1 : 6), on obtient parmi les produits de décomposition une grande quantité de monomé-

thylamine, qui est entraînée avec les vapeurs d'eau, et de l'acide carbonique qui se combine à la potasse. On trouve, en outre, dans le résidu de la distillation, une base qui n'a pas encore été étudiée.

Iodométhylate d'ésérine. — Pour déterminer à quel genre d'alcalis appartient l'ésérine et combien d'équivalents d'alcools elle est capable de fixer, nous l'avons soumise à l'action de l'iode de méthyle.

Lorsqu'on verse de l'iode de méthyle sur l'ésérine, cette dernière s'y dissout rapidement avec un fort dégagement de chaleur. Pour ralentir la réaction, on opère comme il suit :

On dissout 1 gramme d'ésérine pure dans 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, on ajoute 0^{sr},5 d'iode de méthyle et on maintient la température du mélange pendant vingt minutes à 40° environ. On verse ensuite le produit dans une capsule plate qu'on abandonne pendant quelques jours sur l'acide sulfurique. L'alcool et l'excès d'iode de méthyle se volatilisent en laissant une masse déliquescence légèrement jaunâtre composée de petits prismes très hygroscopiques et fusibles vers 100° sous décomposition. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans le benzène.

Un dosage d'iode a démontré qu'on se trouve en présence d'un mono-iodométhylate d'ésérine :

Matière.....	0 ^{sr} ,357
Iode (dosé comme AgI).....	0,1075
	Calculé pour $C^{15}H^{21}Az^2O^3.CH^3I$
Iode en centièmes.....	30.1 % 30.5 %

Nous nous sommes assurés encore d'une autre manière que l'ésérine ne peut fixer qu'une molécule d'iode de méthyle.

1^{sr},5 d'ésérine ont été traités avec un grand excès d'iode de méthyle, la solution a été ensuite additionnée d'alcool méthylique et chauffée pendant quelque temps de 40 à 50°. Le produit de la réaction a été versé dans une capsule tarée et mis à évaporer au bain-marie jusqu'à ce que le poids reste constant :

1^{sr},5 d'ésérine ont donné 2^{sr},25 d'iodométhylate, ce qui fait 149 0/0 du poids d'ésérine.

La formule $C^{15}H^{21}Az^2O^3.CH^3I$ demande 151.6 0/0 d'iodométhylate par rapport au poids d'ésérine.

L'iodométhylate d'ésérine possède une réaction neutre ; il ne se

décompose pas par la potasse et se comporte dans toutes ses réactions comme le sel d'une base de type ammonium.

Détermination de son pouvoir rotatoire.

Matière.....	0gr,3
Alcool à 98 0/0.....	15 ^{cc}
Déviati on observée.....	— 4°,4
$n_{(D)}$	—110°

L'iodométhylate d'ésérine, soumis à la distillation avec la potasse, ne donne pas de diméthylamine, comme on pourrait s'y attendre, mais bien de la monométhylamine comme l'ésérine même. Ce fait indiquerait donc que l'azote qui fixe le groupe CH_3I n'est pas le même que celui qu'on trouve sous forme de méthylamine parmi les produits de décomposition de l'ésérine.

L'étude qui précède donne sur la nature chimique de l'ésérine des notions que nous pouvons résumer ainsi qu'il suit :

- 1° L'ésérine $\text{C}^{13}\text{H}^{21}\text{Az}^3\text{O}^3$ est une base monoacide et ternaire;
- 2° Des trois atomes d'azote qu'elle renferme, il n'y en a qu'un qui lui donne son caractère basique;
- 3° Un des azotes de l'ésérine est lié à un groupe CH_3 .
- 4° Cet azote substitué ne semble pas être le même que celui qui fixe les éléments de l'iodure alcoolique;
- 5° L'ésérine contient un atome d'oxygène sous forme de car-

bonyle, probablement $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{X} \end{array}$;

6° Le second atome d'oxygène paraît appartenir à un groupement phénolique.

D'après cet ensemble de considérations, que nous présentons cependant avec les plus grandes réserves, l'ésérine peut être représentée par le schéma $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{Az}^2(\text{OH})(\text{CO})(\text{AzCH}_3)$.

Nous continuons cette étude.

(Travail fait au laboratoire de la pharmacie Mialhe.)

N° 188. — Sur quelques nouvelles tropéines; par MM. A. PETIT et M. POLONOVSKY.

D'après le procédé de Ladenburg, on prépare les tropéines en traitant la tropine avec l'acide qu'on veut introduire en présence d'acide chlorhydrique dilué à la température de 100°, ou en chauffant les anhydrides correspondants avec la tropine à 200°.

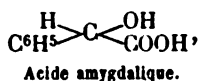
Nous avons trouvé que les éthers des acides se prêtent également à la production des tropéines et peuvent être employés dans certains cas avec avantage.

Ainsi, par exemple, l'éther méthylique de l'acide amygdalique, chauffé avec la tropine en présence d'un déshydratant, nous a fourni l'homatropine pure avec un bon rendement.

Nous avons préparé, en outre, quelques nouvelles combinaisons de la tropine.

Benzilotropéine ou phénylhomatropine $C^6H^{14}AzO-CO-C \begin{matrix} \nearrow C^6H^5 \\ \searrow C^6H^5 \\ \text{OH} \end{matrix}$

— En comparant la formule de l'acide amygdalique avec celle de l'acide benzilique, on voit que ce dernier n'est autre chose que l'acide amygdalique phénylé



Nous avons donc pensé qu'une tropéine de l'acide benzilique pourrait présenter un certain intérêt au point de vue thérapeutique.

L'acide benzilique brut qu'on obtient en traitant le benzile $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$ par la potasse alcoolique et en précipitant ensuite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, est un mélange d'acide benzilique et d'un autre corps, probablement phénolique, qui n'est pas soluble dans les carbonates alcalins. Pour purifier l'acide, il suffit donc de le reprendre par une solution de carbonate de soude diluée et de le précipiter de nouveau par un acide. Il cristallise alors dans l'alcool en longues aiguilles transparentes fusibles à 150°.

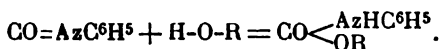
En chauffant la tropine avec cet acide ou avec son éther méthylique en présence d'un déshydratant, on obtient une tropéine cristallisant dans l'éther et dans le benzène en prismes durs, non hygroscopiques, peu solubles dans l'eau et facilement solubles dans l'alcool, dans l'éther, etc.

Dosage d'azote.

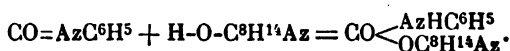
Matière.....	0.87,3416
Azote trouvé à 14° et 766 ^{mm}	12 ^{cc}
	Calculé
	pour $C^{14}H^{15}AzO^3$.
Azote en centièmes.....	4.14 % 4.00 %

La benzilotropéine est une base très forte d'une saveur amère. Elle donne avec les acides des sels cristallisés et stables.

Phénylcarbamotropéine ou urétropine $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^8\text{H}^{14}\text{Az} \end{smallmatrix}$. — On sait que l'isocyanate de phényle se combine facilement avec tous les composés organiques contenant le groupe hydroxyle, en donnant des dérivés de l'acide carbamique ou uréthanes. La réaction est représentée par le schéma suivant :



La tropine renfermant un groupe oxhydryle donne avec l'isocyanate de phényle une phényluréthane de tropine



On dissout 4 grammes de tropine dans 20 centimètres cubes de benzène, on ajoute 3^{gr},5 d'isocyanate de phényle et on chauffe le mélange pendant quelques minutes au bain-marie. La solution, claire d'abord, devient ensuite trouble. A ce moment, on filtre et on abandonne la solution dans le vide. Il se dépose de nombreux cristaux qu'on purifie en les reprenant par un acide dilué et en les précipitant par du carbonate de soude. On arrive par cette opération à les débarrasser des petites quantités de diphénylurée qui se forment pendant la réaction comme produit secondaire.

L'uréthane ainsi obtenue cristallise dans l'éther en prismes transparents fusibles à 170°.

Dosage d'azote.

	I.	II.
Matière.....	0 ^{gr} ,2015	0 ^{gr} ,2532
Azote trouvé à 9° et 759 ^{mm} ..	17 ^{cc} ,4	"
Azote trouvé à 9° et 755 ^{mm} ..	"	23 ^{cc}
Azote en centièmes....	10.40 %	10.87 %
Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ Az ² O ²	10.77 %	

C'est une base insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, difficilement dans le benzène froid. Son chlorhydrate est précipité par un excès d'acide.

Nous avons assigné à ce produit, qui est une uréthane combinée à une tropéine, le nom d'*urétropine*.

Nous nous proposons de faire examiner les deux tropéines décrites ci-dessus au point de vue de leur action mydriatique.

Nous signalons encore une tropéine, la *succinilotropéine*, que nous avons obtenue en faisant agir l'acide succinique sur la tro-

pine. Elle se présente sous forme huileuse et a peu de tendance à se solidifier. Son chloroaurate cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes fusibles à 167°.

(Travail fait au laboratoire de la pharmacie Mialhe.)

N° 189. — Dosage de l'ammoniaque dans les eaux ammoniacales du gaz, ou dans un liquide contenant des sulfures ou cyanures en employant le tournesol comme indicateur; par M. E. HENRY.

Le dosage de l'ammoniaque dans les eaux ammoniacales se fait en en chassant le gaz ammoniac par un alcali et le recueillant dans une solution acide titrée et colorée. La liqueur colorée indicatrice le plus souvent employée est celle de tournesol.

Bien que l'alcali doive retenir les acides combinés ou libres, des quantités suffisantes d'hydrogène sulfuré et de gaz cyanhydrique, dégagés à la faveur de l'ébullition viennent décolorer, en en modifiant la composition chimique, le liquide indicateur et rendre la titration finale difficile et même impossible.

Pour éviter cet inconvénient, il suffit d'introduire dans la solution alcaline une quantité suffisante d'une solution de sous-acétate de plomb pour précipiter les acides fixes ou volatils que contient l'eau à analyser. Le liquide indicateur n'est alors plus altéré.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 190. — Recherches sur les couleurs de grand feu; par M. A. BIGOT.

I. — *Four à gaz avec récupérateur.*

L'étude des couleurs de grand feu n'a guère été entreprise jusqu'à présent que dans des laboratoires pourvus d'un outillage spécial. Au début de mes recherches, j'ai été amené, pour arriver rapidement à un résultat pratique, à chercher un four à gaz, de dimension suffisante, qui permette en quelques heures d'atteindre la température de cuisson des porcelaines, dans une atmosphère que l'on puisse rendre à volonté réductrice ou oxydante.

Je me suis proposé, en second lieu, d'étudier les terres à grès, fort répandues en France; on peut se les procurer à bon marché, et elles fournissent des produits d'une solidité remarquable.

Comme les grès, après cuisson, n'ont pas la transparence de la porcelaine, tout en ayant subi un commencement de vitrification, les couvertes doivent être différentes et présenter un autre aspect. C'est à l'étude de ces couvertes que je me suis particulièrement adonné, lorsque j'ai eu en main un four convenable et que je me suis rendu compte de la nature des grès.

A la manufacture de Sèvres, MM. Lauth et Vogt se sont servis du four Perrot, qu'ils ont modifié, pour leurs recherches sur les couleurs de grand feu. Mais cet appareil présente plusieurs inconvénients, entre autres son défaut de symétrie.

Récemment, M. Seger, directeur de la manufacture de porcelaine de Berlin, a construit un four à gaz avec récupération partielle de la chaleur. C'est cet appareil que j'ai modifié, aidé par les conseils de M. Vogt, directeur de la manufacture nationale de Sèvres, et grâce à la collaboration de M. Lequeux, successeur de M. Wiessneg.

Description. — Le four à récupération se compose essentiellement d'un cylindre épais C, en terre réfractaire, fortement serré dans une enveloppe métallique. La partie supérieure est fermée par un couvercle mobile, reposant sur une couche de sable fin, disposé dans une rainure et destiné à produire une obturation complète. Ce couvercle est convexe et muni en son centre d'un petit regard qui permet d'observer à chaque instant la marche du feu.

La partie inférieure repose sur un plateau métallique annulaire K, également garni de sable. Elle présente deux tuyaux concentriques. Le plus étroit E est en terre réfractaire. Il est vertical, descend au-dessous du four et se continue par un tuyau de tôle G, deux fois recourbé à angle droit, qui se rend à une cheminée pourvue d'un bon tirage.

Ce tuyau en terre réfractaire laisse, à sa partie supérieure, entre sa paroi extérieure et celle du four, une série d'ouvertures communiquant avec un large tuyau de tôle H, qui entoure le plus petit sur une grande longueur. L'extrémité du tuyau le plus large peut s'ouvrir ou se fermer à volonté. Pendant la marche du four, l'air pénètre par cette extrémité, s'échauffe par conductibilité au contact du tuyau et entre dans le four par les ouvertures circulaires. Entre ces dernières et celles qui conduisent la flamme vers la cheminée se dresse une cazette ronde F, qui s'élève jusqu'à 3 ou 4 centimètres du couvercle.

La flamme pénètre latéralement dans le four par une série de huit becs Bunsen B, disposés extérieurement et munis chacun

d'une virole indépendante ; ils sont placés à la moitié de la hauteur du four. Lorsqu'on les allume, la flamme passe autour de la cazette intérieure, remonte par dessus, descend ensuite, dans cette cazette, vers le tuyau abducteur G. Un appel d'air énergique se produit à l'extrémité du récupérateur, et l'air chaud pénétrant dans le four, au-dessous du point où le gaz s'enflamme, vient en activer et en compléter la combustion.

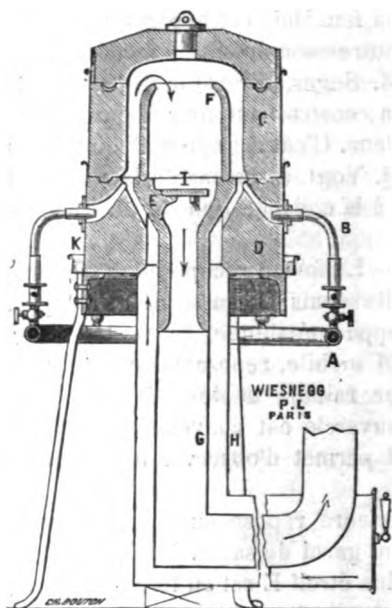


Fig. 1.

Le four que je viens de décrire diffère du four Perrot par les points suivants :

1° Il est symétrique ; la flamme chauffe également tous les points dans un même plan horizontal, tandis que, dans le four Perrot, la flamme ne s'échappant que par un seul point, chauffe forcément certaines parties au détriment des autres.

2° Grâce au récupérateur, l'économie de gaz est notable.

3° On peut chauffer à volonté en flamme oxydante ou en flamme réductrice. En effet, avec le mode de fermeture au sable, on évite autant que possible des rentrées d'air anormales, et l'opérateur peut régler à sa convenance l'ouverture du récupérateur et des viroles adaptées aux becs Bunsen.

Pour obtenir une atmosphère oxydante, on brûle le moins de gaz possible. La flamme ne doit point sortir par le regard du couvercle, au moment où l'on ôte le bouchon. Il faut avoir soin, du reste, pour arriver rapidement au rouge, de commencer avec une petite flamme que l'on élève progressivement ; dix à vingt minutes sont nécessaires, suivant la capacité du four.

Si l'on veut opérer en atmosphère réductrice, on laisse entrer

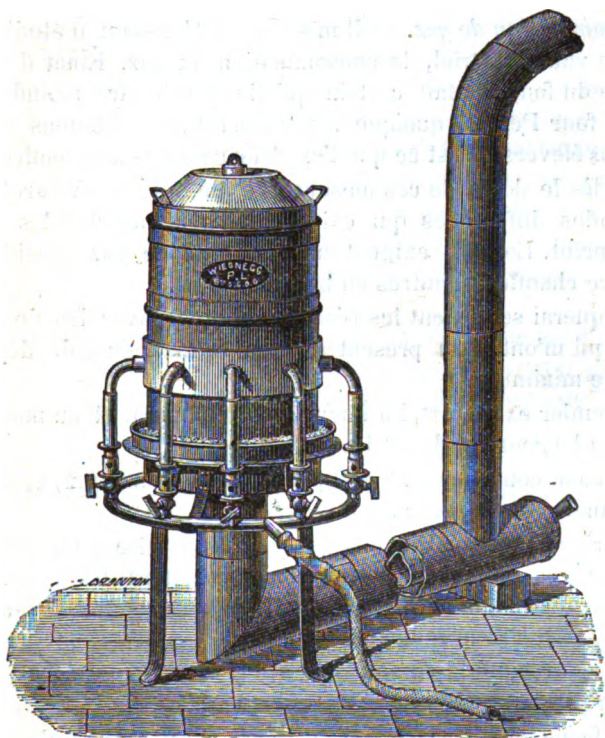


Fig. 2.

moins d'air ; on ferme de préférence les viroles des becs Bunsen en laissant arriver tout l'air chaud du récupérateur. On pourra également laisser refroidir l'appareil en flamme réductrice en fermant presque complètement l'entrée de l'air et en abaissant progressivement la flamme du gaz.

Mesure de la température. — Les mesures que j'ai faites jusqu'à présent ont été surtout des mesures pratiques, faites avec des substances n'indiquant que le maximum de la température. J'ai

employé les montres fusibles de M. Lauth et celles de M. Seger (1), des porcelaines de provenances différentes. Deux heures suffisent pour atteindre la température de 1300°. Au bout de quatre heures, on obtient la fusion du palladium, soit 1500°. A ce moment, certains kaolins, renfermant un peu de mica, se transforment en grès, et les pièces réfractaires de l'appareil commencent à se vitrifier. Jusqu'à présent aucun four à gaz n'avait permis d'obtenir d'aussi hautes températures sans introduction d'air comprimé.

Consommation de gaz. — Il m'a paru intéressant d'étudier, au point de vue industriel, la consommation du gaz. Étant donné le principe du four, il était certain qu'elle devait être moindre que dans le four Perrot, quoique les températures obtenues fussent bien plus élevées. C'est ce que l'expérience est venue confirmer.

Mais dès le début de ces mesures, je me suis trouvé arrêté par les grandes différences qui existent dans la marche des divers fours Perrot. Les uns exigent une quantité de gaz considérable pour être chauffés, d'autres en brûlent moins.

J'indiquerai seulement les résultats obtenus avec les deux appareils qui m'ont paru présenter, l'un, le maximum de dépense, l'autre le minimum.

Le premier exige 4^m,3 à l'heure, au minimum, et au maximum 4^m,5. Sa largeur est de 0^m,19.

Le second consomme 3^m,150 par heure au minimum, et 3^m,250 au maximum. Sa largeur est de 0^m,23.

J'ai pris comme minimum la quantité nécessaire pour porter le four au rouge convenable sans que le tuyau latéral devienne rouge, et comme maximum la quantité de gaz brûlé quand ce tuyau commence à atteindre le rouge sombre.

Le four à récupérateur consomme en grand feu 2^m,350; sa dimension est de 0^m,25.

Il est facile de régler sa marche; car, s'il y a excès de gaz, la flamme apparaît blanche et sort par le regard du couvercle au moment où on l'ouvre.

L'économie réalisée par le four à récupération est donc de 800 litres à l'heure au minimum, si on le compare à un four Perrot de dimensions analogues qui fonctionne bien.

Cet appareil ne m'a pas seulement servi à la fusion des émaux, à la cuisson des grès et des porcelaines, mais aussi à la fusion des métaux et à la reproduction des minéraux.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 783.

II. — *Constitution des grès céramiques.*

Une terre à grès, susceptible d'un emploi industriel, doit présenter au moins les trois qualités suivantes :

1° Elle doit se travailler au tour; par suite il lui faudra un degré de finesse suffisant, et elle ne pourra être ni trop maigre ni trop grasse au toucher ;

2° Elle doit supporter l'émaillage, soit sur cru, soit sur biscuit;

3° Elle doit subir un commencement de vitrification à une température comparable à celle de la cuisson des porcelaines.

Il est préférable ordinairement de ne pas se servir de la terre telle qu'elle sort de la carrière. Bien que certaines argiles puissent être employées ainsi, il vaut mieux, au préalable, les soumettre à un lavage méthodique dans des bassins successifs. Les portions les plus ténues sont entraînées par un courant d'eau et viennent se déposer dans les derniers bassins, tandis que le premier retient presque la totalité des matières étrangères, sable, cailloux, oxyde de fer interposé.

Il est reconnu depuis longtemps que le kaolin ne peut servir comme terre à grès. S'il supporte bien l'émail, il est trop gras au toucher et ne se vitrifie pas à la température de cuisson de la porcelaine.

J'ai employé, au début de mes essais, une argile provenant des environs de Blois et contenant une petite quantité d'oxyde de fer, environ 3 0/0, 69 0/0 de silice et 28 0/0 d'alumine. J'ai d'abord constaté que la pâte, convenablement préparée, était difficile à tourner; elle était excessivement grasse et adhérente aux mains.

Cette argile, chauffée vers 1200°, subit un commencement de vitrification et n'absorbe plus l'eau. Elle paraît donc constituer un véritable grès dans lequel le fondant serait l'oxyde de fer.

Mais une fois séchée à l'air libre, elle devient dure et se fend à l'émaillage sur cru. L'eau ne la pénètre pas complètement et gonfle seulement la surface, la masse n'étant pas assez poreuse. Il se produit alors un phénomène de rupture comparable à celui que l'on observe lorsqu'on chauffe brusquement une lame de verre épaisse. Si l'on cherche à biscuiter cette pâte, la vapeur d'eau qui se produit au four pendant l'opération, fait fendiller la plupart des objets, surtout ceux qui sont les plus éloignés du foyer.

Le grès de la Nièvre, employé depuis des siècles pour les poteries communes, ne présente aucun des inconvénients signalés plus haut. C'est une admirable pâte, d'un blanc légèrement grisâtre après la cuisson, et d'une solidité remarquable.

J'ai reconnu qu'il renferme une grande quantité de mica, visible à l'œil nu, indépendamment de celui qui s'y trouve en poussière si fine que le microscope ne permet pas d'en déceler la présence.

Ce grès est une terre analogue à certaines argiles chinoises servant à faire directement la porcelaine et dont M. Vogt a récemment établi la composition ¹.

J'ai également trouvé du mica dans les grès de l'Oise, de l'Al-lier, de Normandie, etc. On peut dire qu'en général toute terre à grès renferme du mica et que c'est cette substance qui, intimement mélangée à l'argile, lui communique la propriété de subir au feu un commencement de vitrification.

Il est certain que d'autres corps, mélangés à de l'argile pure, peuvent la transformer en grès. Cette nouvelle étude, que j'ai commencée, n'est pas encore assez complète pour que j'entre à ce sujet dans plus de détails.

M. Vogt a démontré qu'un mélange convenable de kaolin et de mica constitue un véritable grès ; les expériences que j'ai faites à ce sujet sont entièrement d'accord avec les siennes. A mesure que l'on augmente dans le kaolin la proportion de mica on abaisse la température de cuisson et, quand on atteint environ 30 0/0, on obtient un grès blanc cuisant à 1350°.

Certains kaolins, à peu près exempts de fer (les grès en renferment toujours une petite quantité) contiennent un peu de mica, 5 à 6 0/0 ; j'ai pu les vitrifier au-dessus de 1500° ; mais on n'est pas encore parvenu, je crois, à rencontrer en France des kaolins aussi riches en mica que ceux des Chinois.

Le mica ne joue pas seulement dans les grès le rôle de fondant, mais il a aussi une action mécanique. Il sert d'abord de substance dégraissante, ce qui s'observe facilement lorsqu'on le mélange avec du kaolin. En outre, il donne à la pâte assez de porosité pour qu'elle puisse facilement recevoir l'émail sur cru ou sur biscuit. C'est, du reste, ce qui explique le retrait considérable de certains grès ; en effet, à la température de cuisson, les pores se referment en contractant toute la masse.

A côté des faits précis que je viens de signaler sur le rôle du mica dans l'argile, il est un point qui reste encore inexpliqué, c'est celui du retrait au séchage et à la cuisson. Il présente une grande importance au point de vue industriel. Lorsqu'il s'agit de fabriquer des vases, des objets de forme arrondie, le retrait n'a guère d'inconvénients. Il n'en est pas de même lorsqu'on veut faire

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 2, p. 343.

des carreaux, des plaques droites. On constate alors que certains grès se déforment au séchage et que la déformation se continue à la cuisson ; d'autres, au contraire, gardent leur aspect primitif, et le retrait s'opère avec la plus grande régularité. Avant d'expliquer ces différences par des hypothèses faciles à émettre, il sera bon d'attendre des faits d'observation plus nombreux et des expériences rigoureuses.

III. *Émaux pour grès.*

La porcelaine, telle qu'on la fabrique en Europe, a pour qualité essentielle d'être blanche et surtout translucide. Pour lui conserver cette dernière propriété, la couverte doit être transparente et glacée comme une vitre. Les couleurs que l'on applique sur cette couverte ou en dessous ne peuvent cacher complètement la pâte ; elles se présentent forcément sous forme de dessins destinés à orner et à égayer le ton uniforme et froid de la couverte.

Les Chinois n'ont pas toujours procédé de même, et la nature de leurs porcelaines, qui ne sont souvent que des grès blancs, mais non translucides, les a conduits à employer, dans bien des cas, des couvertes entièrement colorées, ou même opaques, fabriquant ainsi des objets d'art destinés non pas à faire valoir la pâte, mais à faire ressortir sur de très belles formes des couleurs et des tons variés.

La manufacture nationale de Sèvres, sous la direction de M. Lauth, puis sous celle de M. Vogt, a reproduit plusieurs couleurs analogues à celles des porcelaines chinoises, entre autres les rouges et les bleus de cuivre. Ces couleurs cachent entièrement la pâte et l'on ne saurait dire, à première vue, si cette pâte est du grès ou de la porcelaine. Elles se présentent sous forme de coulées, aux tons sans cesse variés et produisant à chaque instant des effets nouveaux et inattendus.

C'est vers ce nouveau genre de décoration que j'ai dirigé mes recherches, et, avec des émaux qui couvrent la pâte, j'ai pu employer le grès, beaucoup moins coûteux que la porcelaine.

Certains grès, du reste, présentent de notables avantages sur la porcelaine : tandis que celle-ci exige d'être cuite juste à point, sous peine de se déformer, beaucoup de grès, au contraire, supportent des différences de température notables. On peut alors, avec une même terre, varier la température de fusion des émaux.

Les couvertes de la porcelaine doivent toujours être transparentes et parfaitement glacées. Avec le grès, il n'en est plus de même ; il faut plutôt dissimuler la pâte. L'émail glacé ne pourra

convenir que dans le cas où ses couleurs seront vives et riches, sinon il devra être opaque. Alors la décoration profitera avec avantage des effets que donnent les émaux mats ou les émaux gras.

A ces tons nouveaux viendront s'ajouter ceux des émaux cristallisés, de couleurs différentes, à l'aspect soyeux, que j'ai reproduits récemment et qui sont si rares en céramique.

Il est à craindre, du reste, que l'industrie n'entre pas immédiatement dans cette voie nouvelle qui promet tant pour l'avenir. Avec le système de décoration actuelle et l'outillage industriel, très perfectionné et très coûteux, on a surtout cherché à reproduire à volonté mêmes formes et mêmes dessins, et les couleurs de céramique sont devenues, pour ainsi dire, une question d'imprimerie.

IV. — *Les couleurs du titane.*

Dans l'étude que j'ai commencée sur les couleurs de grand feu obtenues avec le titane, j'ai été conduit, à la suite d'un grand nombre d'expériences, à reconnaître que ces couleurs varient :

D'abord avec la température, puis avec le temps pendant lequel on les soumet au feu ;

Elles changent aussi suivant que la flamme est oxydante ou réductrice ;

Enfin et surtout avec la présence des métaux étrangers, même incolores.

J'ai obtenu avec le titane, en me conformant à ces principes, les couleurs suivantes : le bleu, le blanc, le mauve, le jaune vif, le vert, l'orangé, le rouge vif, le brun, le bleu vert, le violet.

Il serait trop long de citer ici tous les changements de couleurs que j'ai observés.

Je choisirai seulement quelques exemples frappants pour chacune des causes qui modifient la couleur.

1° *La température.* — Un émail à base de titane et de fer est jaune sale si la température ne dépasse pas 1200°. Il devient rouge vif à 1300°.

2° *Durée de la cuisson.* — Un autre émail à base de titane et de baryte, maintenu pendant une demi-heure à sa température de fusion est brun tacheté de bleu. S'il reste dans un four industriel, de douze à vingt-quatre heures au rouge, il est jaune vif orné de bleu vert.

3° *Flamme oxydante ou réductrice.* — Le titane et le fer donnent en flamme oxydante un rouge vif, en feu de réduction une couleur brune.

4° *Présence des oxydes étrangers même incolores.* — Ce sont surtout ces oxydes qui font varier les couleurs. Un émail à base de titane et de *soude* donne du blanc avec la chaux, du jaune vif avec la baryte. Un autre à base de titane et de *potasse* produit avec la chaux du mauve, avec la baryte du bleu vert.

J'ai composé des émaux à base de titane et d'autres oxydes en faisant intervenir tous les oxydes usuels, non volatils, autant que possible et j'ai toujours trouvé que la couleur variait avec les éléments étrangers.

J'ai commencé, en partant des mêmes principes, l'étude d'un certain nombre d'autres métaux colorants, et je compte exposer plus tard les résultats de ces recherches.

Dans un autre ordre d'idées mes expériences m'ont amené à la découverte d'un certain nombre d'émaux cristallisés en longues aiguilles soyeuses, dépassant souvent plus d'un centimètre de longueur et capables de se colorer avec un grand nombre de nuances. La composition en sera prochainement déterminée.

J'ai d'abord employé dans ces recherches le four à récupération qui m'a permis, en quelques mois, de trouver toute une gamme de couleurs nouvelles. Puis ces expériences ont été répétées, dans un four industriel disposé de façon à être chauffé en flamme oxydante ou en flamme réductrice ; chaque couleur a été ainsi reproduite une dizaine de fois, dans des fournées différentes et les résultats ont toujours été trouvés concordants.

Les essais dans le four à gaz ont été faits au laboratoire de mon illustre maître, M. Friedel et si j'ai pu les mener à bonne fin c'est grâce à ses conseils éclairés et à ses encouragements. Je tiens à lui en exprimer ici ma profonde reconnaissance.

**N° 151. — De l'utilisation de la chaleur au haut fourneau ;
par M. KNERTZER.**

(Extrait de l'*Engineering*.)

M. Lowthian Bell a fait à la session de l'Iron and Steel Inst., du mois de septembre 1893, une conférence sur les pertes de calorifique au haut fourneau, terminée par la description de quelques essais exécutés par lui pour utiliser la chaleur emportée par les laitiers. Un résumé de cette étude ne sera pas, nous l'espérons, sans présenter quelque intérêt.

Pour produire 1 tonne de fonte, on comptait, au commencement du siècle, qu'il fallait brûler 11,25 tonnes de houille ; vers 1830, ce chiffre était réduit à 5 tonnes, et actuellement on arrive, à Cleveland, avec du minerai médiocre, à moins de 2 tonnes. On

voit quels ont été les progrès réalisés, progrès dus à une connaissance plus exacte des réactions chimiques et au développement de la calorimétrie.

Si l'on compare un four d'il y a soixante ans, haut de 13^m,68, avec un four actuel, haut de 21^m,28, soufflés tous deux au vent froid et fondant les mêmes matières, on voit, en établissant le bilan de l'emploi de la chaleur (3 kilogr. de coke dans le premier et 1^{kg},90 dans le second, pour 1 kilogr. de fonte produite), que l'amélioration provient surtout d'une perte moins considérable par les gaz chauds qui s'échappent au gueulart. Ainsi, dans l'ancien appareil, 41,60 0/0 de la chaleur produite par la combustion du coke étaient entraînés au dehors par les gaz, pour 22,55 0/0 dans l'autre. Le poids de gaz était de 17^{kg},8 à 774° C. dans le petit four, et de 11^{kg},2 à 408° C. dans le plus grand, pour 1 kilogramme de fonte.

En 1828, Neilson suggéra de chauffer l'air ; en 1868, on arriva, à Clarence, avec du vent à 485° C. et du minerai à 42 0/0 de fer, à ne brûler que 1,446 kilogrammes de coke pour 1 tonne de fonte, dans un four de 14^m,60. La perte par les gaz était de 17 0/0.

A la suite d'une étude sur des fours plus élevés qui procuraient une économie notable de combustible en même temps qu'un accroissement de production, M. Bell découvrit que ces avantages étaient dus à l'augmentation de la proportion de CO² dans les gaz et à une diminution de chaleur entraînée. Il se décida à édifier des fours de 24^m,32 de haut et ayant jusqu'à 700 mètres cubes de capacité intérieure.

On consomma un peu plus de 1 tonne de coke par tonne de fonte, et M. Bell croit que, dans les conditions générales actuelles, il ne faut pas compter arriver, à Cleveland, à une dépense de coke inférieure à 1 tonne en moyenne.

Pour se former une opinion correcte de la question, il faut étudier le fonctionnement du four.

La chaleur est due à la conversion de presque tout le carbone du coke en CO, plus une certaine partie portée à l'état de CO², et enfin au calorique du vent. Les exemples ci-dessous, tirés de la pratique, montrent le nombre de calories fournies par 1 kilogramme de coke dans différents cas :

	VENT FROID.	VENT CHAUD.	VENT CHAUD.	VENT CHAUD.	VENT CHAUD.
Hauteur du four	12 ^m ,76	14 ^m ,60	24 ^m ,32	23 ^m ,10	27 ^m ,36
Formation de CO.....	1734	2028	2018	2053	1915
CO en CO ²	977	1039	1636	1387	1612
Calorique du vent.....	0	509	534	723	794
Total des calories.....	2711	3596	4188	4163	4321
Température du vent (degré C.).	0	585	485	780	819

On verra, de plus, ci-après, quelle est la température qu'il faudrait attribuer au vent pour chaque diminution de 100 kilogrammes de coke par tonne de fonte.

POIDS DU VENT.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	CALORIES DANS LE VENT.
4847 ² *	537	12156
4284	786	15753
3759	1103	19348

La température du vent augmente très rapidement et impose une limite assez rapprochée à l'économie de coke faite de ce chef. Relativement à la génération de CO², on remarquera qu'elle est due uniquement à l'action de CO sur le minerai. Si donc on désire réduire le poids de carbone consommé, on ne pourra plus agir que sur celui qui s'échappe à l'état de CO. Mais ici aussi on est limité, car on sait que pour qu'il y ait réduction du minerai, il faut que les deux tiers du poids total de carbone au moins soient à l'état d'oxyde de carbone. Il importe de noter que la tendance oxydante de l'acide carbonique augmente d'intensité avec la température, et que si, dans un four, la température de la zone de réduction s'élève outre mesure, à cause de dimensions insuffisantes par exemple, l'acide carbonique passe à l'état de CO en diminuant d'autant le poids de carbone à brûler devant les tuyères.

Aussi, dans les fours bas, trouve-t-on $\frac{\text{C de CO}}{\text{C de CO}^2}$ variable de 3 à 6.

Passons maintenant à l'étude des changements qui s'opèrent

dans le four. On a pu, à Clarence, se servir d'un four de 24 mètres de haut pour observer les variations aux divers niveaux de l'appareil. Le tableau suivant donne les résultats des analyses des gaz à ces hauteurs :

	PROFONDEUR à partir du gueulart.	OXYGÈNE pour 20 de fonte.	CARBONE pour 20 de fonte.	O nécessaire pour transformer C en CO.
A. Gaz du Gueulart.....	—0 ^m	36,87	22,08	»
B (à 2 ^m , 50 au-dessous de la surface de la charge).....	5,00	25,00	17,39	23,05
C.....	7,90	24,71	17,33	23,11
D.....	11,85	24,69	17,42	23,23
E.....	15,90	24,72	18,09	24,12
F.....	19,76	24,14	17,98	23,97
G.....	21,43	23,74	17,80	23,73
H (fusion).....	23,25	26,97	19,38	25,80

Entre les charges, il n'y a à noter que la variation de température en A des gaz (170 à 400°). Un peu au-dessous de la surface des matières solides s'opère la réduction de l'oxyde de fer par CO. En outre, il y a à considérer la décomposition de l'oxyde de carbone, en présence du fer nouvellement réduit et du protoxyde de fer, qui paraît trouver là des conditions thermiques très favorables. Il se dépose du carbone et il se dégage de l'acide carbonique. Ce carbone est précipité sans doute à un niveau où CO² ne peut exercer sur lui aucune action et reparait au-dessous, après avoir imprégné le fer. En consultant les analyses, on voit que toutes les réactions, excepté la fusion, se sont faites au-dessus de B, et que le rôle des 16 mètres inférieurs du four se borne à intercepter la chaleur emportée par les gaz et à diminuer ainsi les pertes de chaleur.

Dans la dernière zone, le métal fond en absorbant Si, S, P, etc. Il y a là un accroissement d'oxygène dont une partie est due à la décomposition de l'eau du vent, à SiO², etc. ; mais, en même temps on a du carbone en plus. Il semble à M. Bell que ce carbone et le reste de l'oxygène en excès ne peuvent provenir que de la dissociation de l'oxyde de carbone des régions supérieures.

Ceci posé, l'explication de l'économie de combustible provenant de l'emploi du vent chaud réside dans la quantité plus minime et la rapidité moindre des gaz abandonnant, avant de s'échapper dans un four assez élevé, par suite d'un contact plus prolongé, une

bonne partie de leur chaleur aux matières solides qui descendent.

Si maintenant on considère tous les facteurs de l'utilisation de chaleur, on voit qu'on peut les diviser en deux catégories, ceux qui accomplissent les réactions nécessaires, et les autres qu'on nomme des pertes et dont certaines sont inévitables, telles que transmission à travers les parois du four, eau chauffée aux tuyères. Dans un four moderne, ces pertes ne représentent que 6 à 7 0/0 du total. Il y a encore la perte par les gaz du gueulart. Dans les appareils récents, on a pu l'abaisser jusqu'à 10 0/0 de la chaleur produite ; ce déchet peut être considéré comme irréductible, car après désoxydation du minerai dans la zone de réduction, il restera toujours à ce niveau de la chaleur qui se communiquera aux gaz qui la traversent. Une addition de hauteur élèvera aussi cette zone et ne changera presque pas la température des gaz qui s'échappent. Il n'y a donc presque plus rien à gagner dans cette voie, comme l'ont démontré des expériences en grand ; mais on a encore les parties inflammables des gaz à son service. M. Bell envisage le cas d'un haut fourneau dans lequel toute la chaleur engagée était de 84841 calories pour 20 kilogrammes de fonte. Les gaz du gueulart contenaient 12,5 unités de carbone à l'état de CO, et 0,8 d'hydrogène. Leur chaleur sensible était de 7527 calories. La combustion de ces gaz donnerait donc

$$12,5 \times 5,600 + 0,8 \times 34,000 + 7,527 = 80,217 \text{ calories ;}$$

soit 94 0/0 du total. Mais il est compréhensible que l'on aura affaire à un volume énorme (près de 11,000 mètres cubes de produits brûlés), ce qui compliquera leur utilisation.

A l'usine, on envoie deux tiers aux chaudières et un tiers dans les appareils à chauffer le vent. En effectuant les calculs, d'après les résultats pratiques, on arrive à un déchet de 36 0/0 sur l'énergie calorifique disponible de ces gaz.

Enfin, il ne reste plus que les calories emportées par la fonte et les laitiers, dont on puisse chercher à tirer parti, et en poussant les choses à l'extrême, la chaleur de la vapeur d'échappement des machines.

La fonte emporte 6,000 calories ; comme il convient de la laisser refroidir avant de la changer de place, on peut prévoir qu'on ne saura en bénéficier. Il en est autrement des 15,500 calories des laitiers, qu'on coule en masses compactes, sujettes à un lent refroidissement.

Des expériences ont été entreprises pour savoir si la superposi-

tion de la chaleur des laitiers à celle de la vapeur d'échappement n'était pas susceptible d'application. La valeur exacte du calorique de chaque élément n'a pas été déterminée; pour la vapeur, elle dépend de la chaleur latente qui reste dans la masse d'eau vésiculaire; quant au laitier, une grande partie de sa chaleur initiale disparaît pendant sa coulée en blocs.

La température obtenue par application directe ne pourra être très élevée; la vapeur n'ayant pas plus de 100° , et le laitier ne ne cédant sa chaleur que lentement. On ne saurait donner encore de chiffres définitifs, mais on a cherché quelles pouvaient être les températures obtenues, en faisant circuler la vapeur d'échappement sur des blocs de laitier pendant qu'elle effectue un certain travail, et par suite se refroidit. Inutile de dire que les résultats obtenus dépendent des poids relatifs de laitier et de vapeur, de la rapidité du courant, etc.

Voici comment fut fait un premier essai : huit blocs de laitier sur leurs wagons furent placés dans une chambre et l'on fit passer sur eux seize à vingt tonnes de vapeur d'eau, pendant vingt-quatre heures consécutives. On répéta l'expérience pendant quatre jours et on releva un diagramme qui prouve que la vapeur, après sept ou huit heures, atteint une température de 250° C. en moyenne, puis se refroidit graduellement. Il n'est pas douteux qu'on puisse arriver à 300° C. et plus, mais il semble qu'il convient plutôt d'appliquer cette surchauffe à des opérations capables d'employer une chaleur modérée; l'évaporation de dissolutions salines, par exemple. C'est même à la suite d'essais d'évaporation qu'est venue l'idée d'y appliquer les chaleurs perdues.

Pour se rendre compte de l'effet produit, trois chaudières d'évaporation, chacune de $7^{\text{m}},60$ sur $6^{\text{m}},05$ furent installées; au-dessous de la première on disposa huit blocs de scories sur deux rangées. On ferma les portes et admit la vapeur d'échappement. Cette vapeur, chauffée à environ 250° C., passait sous la seconde chaudière, par une ouverture de $6^{\text{m}},05$ de large sur $0^{\text{m}},46$ de haut, puis de là sous la troisième. En arrivant au bout, sa température était souvent inférieure à celle de l'eau bouillante. Cependant on réchauffait encore la dissolution saline contenue dans des tubes, et l'on condensait ainsi la vapeur.

Le procédé fut poursuivi pendant un mois et, d'après les résultats, on conclut qu'un haut fourneau, produisant 500 tonnes de fonte par semaine, peut évaporer une dissolution de 150 tonnes de sel.

Voici quelles ont été les températures observées :

	Chaudière 1.	Chaudière 2.	Chaudière 3.
Vapeur surchauffée à la sortie.....	190°	100°	98° 8
Solution dans la chaudière.....	68	65	66,6
Solution entrant.....	92,2	92,2	92,2
Sel obtenu 0/0.....	35.96	64.04	

De la première à la seconde chaudière, on a une différence de 90°, et 101°, 2 seulement entre la première et la troisième, et pratiquement les chaudières 2 et 3 ont produit chacune 32 0/0 de sel total. Il est probable que ceci tient à ce que la vapeur est devenue de la vapeur réelle après son passage sur les laitiers, c'est-à-dire s'est chargée de chaleur lente, outre sa chaleur sensible.

Le refroidissement de la solution est dû en partie à l'évaporation, et en partie au rayonnement, parce que le bâtiment était dépourvu de toiture. M. Bell continue d'étudier la question et pense être, sous peu, à même d'établir l'équation exacte des chaleurs gagnées et cédées.

N° 192. — Désargentation du plomb d'œuvre par l'alliage zinc-aluminium. Procédé Rössler-Edelmann; par M. KNERTZER.

La désargentation par le zinc est, on le sait, basée sur la formation d'un alliage zinc-argent, surnageant au-dessus du plomb qui, contaminé par une certaine proportion de zinc, en est débarrassé par divers moyens, tels que chauffage oxydant, passage de vapeur d'eau, etc.

En pratique ordinaire, on introduit à plusieurs reprises, suivant la teneur en argent, dans le plomb fondu (après écumage préalable pour le purifier en partie), le zinc en lingots. Après chaque addition, on brasse pour opérer le mélange et laisse refroidir. A la surface se rassemblent des croûtes qui, au lieu d'être formées par un alliage de zinc et d'argent, sont constituées par des grains de cet alliage, entourés d'oxydes de plomb, de zinc et de plomb métallique.

La présence de ces oxydes, outre qu'elle entraîne à une consommation inutile de zinc, amène des inconvénients multiples. Elle empêche le plomb métallique mélangé de se liquater dans les chaudières disposées à cet effet, augmente par suite le poids des matières à traiter, en abaissant leur teneur en argent et en diminuant le rendement en plomb pauvre; elle fait de ces croûtes une

masse infusible qu'on ne peut mouler, comme il le faudrait pour la traiter électrolytiquement.

Dans la plupart des usines, on soumet ces écumes à la distillation dans des cornues ou des creusets pour en séparer le zinc, dont une forte partie passe à l'état d'oxyde ; le résidu consiste en plomb impur, assez riche en argent pour être coupellé. Il faut revivifier les litharges qui en résultent et en faire repasser le plomb par tout le cycle précédent.

Il est facile de voir combien il serait avantageux d'obtenir un véritable alliage fusible de zinc-argent, sans oxydes, avec peu ou point de plomb.

MM. Rössler et Edelmann ont cherché à se rapprocher de ce desideratum et ont réussi, comme le prouvent les produits exposés à Chicago par l'usine d'Hoboken, près Anvers, qui emploie leur nouveau procédé.

Nous donnerons un aperçu rapide de leurs expériences (décrites en détail dans *Berg. v. Hütten Zeit.*), et qui mettent en relief certains points intéressants, avant d'indiquer la méthode qui en a été déduite.

Les essais ont prouvé que quand on mélange du zinc fondu à du plomb fondu, ce dernier s'empare d'une proportion déterminée de zinc, croissante avec la température. Le métal ajouté en excès remonte à la surface. A 400° (température de fusion du zinc), la fraction retenue est de 0,6 à 0,8 0/0 ; à 700°, de plus de 3 0/0. Le mélange, en se refroidissant, abandonne le zinc jusqu'à concurrence de la fraction correspondante à la température. Ce zinc, à son tour, retient toujours du plomb : à 400°, 1,50 0/0 de Pb ; à 700°, 5,6 0/0.

En opérant sur du plomb argentifère, tout le zinc en quantité supérieure à sa saturation à la température existante, remonte à la surface, en se combinant avec la majeure partie de l'argent, et peut être extraite. Mais à la suite du brassage, il se forme des oxydes ; de plus, on ne peut, avec la méthode ordinaire, désargenter avec une seule addition économiquement acceptable de zinc ; les écumages successifs sont de plus en plus pauvres en argent.

Des écumes faites au laboratoire, à basse température et par conséquent peu oxydées, soumises à la liquation à l'air libre, se sont oxydées davantage et n'ont pas abandonné de plomb ; mais, maintenues à 600°, sous une couverture de $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ fondu, elles ont donné lieu à une séparation nette de l'alliage $\text{Zn} + \text{Ag}$ et du plomb. L'application à des écumes provenant d'une opéra-

tion en grand, et par cela même plus oxydées, n'a donné aucun résultat. L'oxydation rend donc impossible la séparation de l'alliage.

Un alliage de 95 0/0 Zn et 5 0/0 Ag (2,6 parties) fut mélangé à 100 parties de plomb pauvre à 600°. Le plomb ne s'enrichit presque pas en argent, mais absorba du zinc. On ne recueillit à la surface que 0,6 de zinc, qui renfermait plus de 20 0/0 d'argent et restait fondu à 600°.

A 500°, on conservait fondu un alliage à 10 0/0 d'argent, et l'alliage à 5 0/0 est presque aussi fusible que le zinc pur.

Ces faits ont servi à fonder un premier système consistant à mettre en contact, assez rapidement pour éviter l'oxydation, des poids successifs de zinc, de plus en plus pauvres en argent, avec du plomb primitivement à 600°, et à enlever les écumes qui reviennent à la surface. Après chaque addition, le bain est plus pauvre, et l'alliage zinc-argent plus fusible ; la température baisse de 600 à 400°.

Voici un exemple de cette manière d'opérer :

100 p. de Pb à 150 gr. d'argent par 100 kilogr.

ADDITIONS.

2,6 parties Zn contenant.....	130 ^{gr} argent
2,1 — —	21 —
1,6 — —	3 —
1,1 — Zn frais.....	" —

ÉCUMAGES.

0,6 parties Zn avec 216 ^{gr} argent ou.....	$\frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = \frac{3}{1}$
2,4 — — 53 —	$\frac{45}{1}$
1,8 — — 19 —	$\frac{91}{1}$
1,5 — — 10 —	$\frac{150}{1}$

Plomb résultant : 0,6 p. de zinc et 1 gr. d'argent aux 100 kilogr.

Le premier écumage peut être distillé ou électrolysé ; le second servira de première addition pour l'opération suivante, etc.

Tous ces degrés donnent une certaine complication et augmentent le nombre de chaudières nécessaires.

Avec du plomb pur, tout marche bien, et les écumages se liquatent sous une couverture de $\text{CaCl} + \text{NaCl}^2$ fondu ; mais avec

des plombs impurs contenant du cuivre, de l'antimoine, etc., il y eut à Hoboken, où l'on travaillait des charges de 15 tonnes, des mécomptes sérieux; les écumages étaient oxydés, et les teneurs en argent très irrégulières.

Sur ces entrefaites, on s'aperçut qu'une addition d'aluminium avec le zinc procurait une grande résistance à l'oxydation pour le plomb pur et permettait d'obtenir des alliages bien fondus et propres. Pour le plomb impur, surtout cuivreux, le bénéfice de l'aluminium est moins appréciable, à moins de mettre de grandes quantités; mais si, par une petite addition préalable de zinc, on enlève le cuivre, l'action de l'aluminium est de nouveau très sensible.

En outre, on remarqua, à Hoboken, que souvent le plomb tenait après le troisième écumage jusqu'à 2 kilogrammes d'argent à la tonne, et que néanmoins la désargentation était complète après le quatrième.

Contrairement à l'opinion conçue d'abord, on pouvait donc désargenter avec une seule addition; mais c'était à la condition que le plomb fût débarrassé du cuivre et pût être saturé par le zinc. Les expériences furent poussées dans cette voie. Il s'agissait de déterminer les conditions de température, les proportions relatives de zinc et d'argent les plus favorables pour amener la dissolution complète de ce zinc. Finalement on s'arrêta au mode suivant: on fait fondre l'alliage zinc aluminium au rouge (0,5 0/0 Al) en y ajoutant le plomb provenant de la liquation des écumages, puis on introduit le mélange dans le bain de plomb d'œuvre à la température convenable. La désargentation réussira en une seule opération, si tout le zinc est dissous dans le plomb. Or, ceci n'aura lieu que si le plomb est préalablement débarrassé du cuivre.

Pour les teneurs en argent de 0,1, 0,2, 0,4, 0,7 0/0, on ajoute respectivement 1, 1,2, 1,4, 1,7 de zinc-aluminium à des températures de 450°, 480°, 510° et 550°. La surface du bain reste brillante et presque complètement débarrassée d'oxydes. Le travail se fait comme ordinairement; les écumages venus à la surface par refroidissement sont liquatés; le plomb s'en sépare facilement, et l'on obtient (Exposition de Chicago, *Mining Journal*) des croûtes de composition:

Ag.....	20-40 0/0
Pb.....	3,4
Cu.....	1,2-2
Zn.....	76-51

Traces de Al, Fe, As, Sb.

Ce mélange se laisse fondre et mouler ; on peut fabriquer des anodes qu'on soumet à l'électrolyse et qui donnent du zinc très pur : Zn, 99,94 0/0 ; Fe, 0,009 0/0 ; Pb, 0,034 0/0, avec des traces d'argent ; et des résidus renfermant : Ag, 74 à 80 0/0 ; Pb, 10 à 12 0/0 ; Cu, 1,5 à 5 0/0 ; Zn, 0,2 à 0,5 0/0, facilement convertibles en argent fin.

On voit quelle simplification a été apportée à la récupération du zinc et de l'argent, et quelles économies de zinc, de combustible, de temps et de salaires ont été réalisées.

Le zinc se retrouve à l'état métallique et peut servir de nouveau, au lieu de l'oxyde de zinc encombrant dont il était difficile de tirer parti, sans parler des pertes par volatilisation. On n'a plus qu'une proportion minime de plomb à faire repasser. Les installations anciennes peuvent être utilisées sans modifications. L'addition d'aluminium n'est pas coûteuse ; l'alliage employé n'en contient que 0,5 0/0, et le plomb n'ayant aucune affinité pour ce métal n'a pas ses propriétés affectées par sa présence.

N° 193. — Épuration continue des huiles ;
par M. A.-M. VILLON.

Comme suite à notre étude sur l'huilerie mixte et pour terminer la description des innovations qui ont été apportées dans le domaine de l'huilerie, nous parlerons aujourd'hui de l'épuration continue des huiles à brûler.

L'opération de l'épuration des huiles par le procédé ordinaire de l'acide sulfurique est un peu brutal. Dans un grand nombre d'installations que nous avons visitées, la distribution uniforme et régulière de l'acide sulfurique n'est pas obtenue. En général, cet acide est contenu dans un petit réservoir en plomb muni d'un tuyau de plomb conduisant l'acide au-dessus de l'huile contenue dans une cuve munie d'un agitateur à moulinets, à palettes ou à air. Dans ces conditions, certaines parties de l'huile sont plus attaquées à l'acide que d'autres, et la répartition générale de l'acide n'est faite qu'après une agitation énergique et, par conséquent, une dépense assez grande de force motrice. De plus, il nous semble peu rationnel d'opérer sur d'aussi grandes masses à la fois.

Nous proposons de faire usage d'un moyen plus rationnel, plus méthodique, plus en rapport avec les progrès des autres branches de l'industrie chimique. C'est l'épuration continue au moyen de l'émulseur centrifuge à plateaux tournants. On fait écouler dans l'appareil l'huile et l'acide dans la proportion voulue. Arrivé à la partie inférieure, le mélange, qui est intime, est reçu dans un

grand réservoir doublé de plomb où la réaction continue et s'achève. Lorsque celle-ci est terminée, on lave l'huile avec de l'eau dans un deuxième émulseur centrifuge. Il faut avoir deux grands réservoirs pour l'huile acidifiée. Pendant que l'un se remplit, par le produit de l'émulseur n° 1, le second se vide dans l'émulseur n° 2, où on le mélange avec l'eau. Le mélange d'eau et d'huile arrive au bas de l'émulseur n° 2, est reçu dans un *séparateur centrifuge* basé sur le principe des écrémeuses. Dans celui-ci, l'huile est rejetée, privée de son eau, dans un réservoir spécial, tandis que l'eau acidulée et sale est rejetée dans un réservoir ou jetée dans un canal.

L'huile est aussitôt filtrée sur les grands filtres à sciure de bois ou mieux au filtre-presse, entre les plateaux desquels on a mis de la sciure de bois pour retenir l'humidité.

Ce qu'il y a de mieux pour cette filtration, c'est d'employer un premier filtre à sciure de bois et un second, à laine et charbon de bois, pour terminer la filtration.

Cette manière d'opérer l'épuration est absolument rationnelle. Elle est continue et, par conséquent, mieux en rapport avec les opérations modernes de l'industrie.

Elle permet de faire usage d'autres produits chimiques pour l'épuration des huiles, et cela sans aucun danger de non réussite, tels que les acides sulfuriques contenant un peu d'anhydride sulfurique, l'acide chlorosulfurique, l'acide chlorochromique, chromosulfurique, le chlorure de zinc, la soude, etc. Une fois l'écoulement de l'huile et des réactifs bien proportionnée dans l'émulseur, on n'a plus à s'inquiéter de la marche de l'appareil, sinon à graisser les parties mécaniques extérieures. La force employée est des plus minimes.

N° 194. — Le tannage aux extraits; par M. A.-M. VILLON.

Différence existant entre les divers extraits au point de vue pratique. Comparaison avec l'écorce de chêne.

Nous savons tous que le tannin seul, le *tannin pur*, ne tanne pas, c'est-à-dire ne donne pas un cuir souple, résistant, susceptible d'être corroyé. Il faut qu'il soit associé à des matières extractives semblables, quant à leur nature. Ces matières existent toujours avec le tannin dans les végétaux, mais en plus ou moins grande quantité.

Les matières extractives sont absorbées par la peau, en même

temps que le tannin, les unes chimiquement, les autres physiquement. Les premières agissent de concert avec le tannin pour changer la nature de la fibre de la peau et transformer cette dernière en cuir : ce sont des *matières assimilables*. Ces matières se combinent à la fibre à la manière du tannin. Ce sont elles qui communiquent au cuir leur couleur, leur odeur et leurs propriétés particulières, en rendant celui-ci dur ou raide, flexible ou cassant, sec ou nivellex, usable ou durable, etc. Ces matières sont aussi utiles que le tannin. C'est pourquoi, en tannerie, on considère comme tannin le tannin pur, plus les matières assimilables. C'est faute de connaître ces conditions extrêmement importantes que certains auteurs proposent le térébenthinage, le résinage, etc.

Les secondes matières extractives, que nous appelons d'*interposition*, se fixent autour des fibres, les collent, les agglutinent, remplissent les espaces qu'elles laissent entre elles et rendent, par cela même, le cuir plus ou moins cassant et plus ou moins perméable à l'eau.

Ce sont ces matières qui, suivant leur nature, rendent les cuirs hygrométriques, gommeux, etc., lorsqu'elles sont résineuses ou gommeuses. L'*électro-térébenthinage* n'a pas d'autre but que de garnir les pores de la peau pour produire un cuir imperméable, mais aussi à quel prix !

C'est la proportion relative des matières extractives par rapport à la quantité du tannin qui influe le plus sur le rendement et les qualités des cuirs.

Ceci bien compris, entrons dans le vif de notre sujet.

L'écorce de chêne étant la meilleure de toutes les matières tannantes, nous allons l'examiner de près. Son tannin est accompagné de 15 à 20 0/0 de son poids de *matières assimilables* et de 5 à 6 0/0 de *matières extractives* d'interposition. Pour nous rendre compte de l'action des matières assimilables qui accompagnent le tannin du chêne, nous avons préparé du tannin pur de chêne ; nous avons préparé, en outre, de l'extractif d'écorce de chêne à froid, exempt de tannin, ne renfermant que les matières assimilables d'interposition et non assimilables qui accompagnent le tannin dans l'écorce. Nous avons tanné comparativement avec du tannin pur à divers dosages et à l'extractif en diverses proportions. Tous nos essais ont été faits dans les mêmes conditions, à la même température et avec la même peau.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

CONDITIONS DU TANNAGE.	COMPOSITION DU BAIN.			MATIÈRE TANNANTE absorbée.	
	Tannin p. 100.	Extractif p. 100.	Total p. 100.	Tannin p. 100.	Extractif p. 100.
Tannage au tannin pur de chêne..	2	0	43,528	43,528	0
— — — — — ..	2	0	43,531	43,531	0
— — — — — ..	3	0	43,540	43,540	0
— — — — — ..	5	0	43,550	43,550	0
— — — — — ..	10	0	43,500	43,500	0
Tannage au tannin pur à l'extractif.	2	2	49,400	41,400	5,223
— — — — — ..	2	2	49,400	41,400	5,223
— — — — — ..	4	4	50,693	43,693	6,009
— — — — — ..	5	2	51,122	41,902	6,220
— — — — — ..	2	4	52,120	44,960	7,160
— — — — — ..	2	8	53,200	43,080	10,120
— — — — — ..	4	2	52,194	41,861	7,333
— — — — — ..	8	2	52,220	44,920	7,300

Il résulte de cette première série d'essais que :

1° Le tannin pur de chêne est absorbé en proportion constante par la peau, quel que soit le degré de concentration du bain ; le cuir qui en résulte n'est pas propre pour l'usage ; il est cassant, roide, sec, tôleux ;

2° L'extractif apportant de la matière assimilable, le rendement est immédiatement augmenté de 5 à 10 0/0 ;

3° Lorsque les matières assimilables sont en qualité égale ou plus forte que le tannin, le rendement est très élevé, mais le cuir est spongieux, mou et peu durable ; lorsque les matières assimilables sont moitié du tannin, le cuir est meilleur ; lorsque cette proportion est de 15 à 20 0/0, comme dans le dernier essai, le cuir est *parfait*. Dans ce cas, l'on remarquera que la proportion de matière assimilable au poids du tannin absorbé est environ de 18 0/0, précisément celle qui existe dans l'écorce de chêne.

Nous avons trouvé expérimentalement ce qui existe naturellement dans l'écorce et ce que les tanneurs ont reconnu depuis longtemps. Cette donnée va nous servir à expliquer l'action des différentes matières tannantes et de leurs extraits.

Pour mieux nous faire comprendre, nous donnerons pour chaque matière tannante, la composition de sa matière tannante absorbable, pour 100 parties. Voici d'abord celle de l'écorce qui doit servir de modèle :

(1) Écorce de chêne. Matière tannante absorbable.	Tannin pur	80 %
	Matières assimilables	17
	— résinoïdes	1
	— inertes	2

Une matière tannante sera d'autant meilleure que la matière absorbable renfermera davantage de tannin et de matières assimilables (celles-ci dans la proportion de 15 à 18 0/0) et moins de matières résinoïdes et de matières inertes.

1° L'*extrait d'écorce de chêne* est moins propre au tannage que l'écorce, à moins que l'extraction des jus ait été faite à froid et que ces derniers n'aient subi aucune concentration. En opérant à la température de 30° C. la matière absorbable est encore composée de :

(2) <i>Jus d'écorce de chêne préparé à froid.</i> Matière tannante absorbable.	{	Tannin pur	80 %
		Matières assimilables.....	15
		— résinoïdes.....	2
		— inertes.....	2

Préparé à chaud et sans concentration, une partie des matières assimilables se résinifient, comme le montre la composition suivante :

(3) <i>Jus d'écorce de chêne préparé à 100°.</i> Matière tannante absorbable.	{	Tannin pur	78 %
		Matières assimilables.....	12
		— résinoïdes.....	7
		— inertes.....	3

Ceci s'explique facilement : par ébullition au contact de l'air, les jus tannants s'oxydent ; le tannin n'est que peu altéré, mais les matières assimilables se résinifient et s'insolubilisent en partie. Il y a donc, d'une part, diminution de la matière assimilable, matière qui donne au cuir ses bonnes qualités, et de l'autre, augmentation en matières nuisibles. Il en résulte donc forcément que le cuir doit en souffrir. C'est ce qu'ont constaté tous les tanneurs qui ont employé des jus faits à l'ébullition, sans autre adjonction.

L'*extrait fabriqué à chaud et concentré à 25° B.* que l'on trouve dans le commerce, est encore plus mauvais. Voici la composition de la matière absorbable :

(4) <i>Extrait d'écorce de chêne 25° B du commerce.</i> Matière tannante absorbable.	{	Tannin pur	75 %
		Matières assimilables.....	10
		— résinoïdes.....	10
		— inertes.....	5

Si l'on compare cette composition avec celle de l'écorce de chêne (1), ou même avec celle du jus préparé à froid (2), on voit un écart énorme qui explique la différence dans la qualité du cuir que le tanneur obtient en se servant de l'écorce ou de l'extrait

d'écorce commercial, et pourquoi il délaisse généralement ce dernier. Comme nous le verrons plus loin, cette différence n'est pas aussi grande pour les bois de chêne et de châtaignier, parce que leur matière assimilable est moins altérable.

2° L'*extrait de bois de chêne* est moins propre au tannage complet que l'écorce et que l'extrait d'écorce de chêne bien fabriqué. La proportion des matières assimilables est moins grande dans le bois que dans l'écorce ; mais, par contre, les matières extractives qui accompagnent la matière tannante absorbable sont en plus grande quantité. L'absence d'une partie des matières assimilables donne un cuir cassant lorsque le tannage n'est pas mené avec toutes les précautions que nous indiquerons plus loin. Du reste, il est impossible de faire de la moletterie en tannant exclusivement à l'extrait de bois de chêne sans obtenir un cuir cassant, et on ne peut faire usage du tannin de bois de chêne *seul*, sans diminuer la durée du cuir obtenu. En exprimant par 100 la durée du cuir fabriqué dans de bonnes conditions avec l'extrait de bois de chêne, celle du cuir obtenu avec le bois de chêne sera représentée par 80, soit $\frac{1}{4}$ de moins de durée.

Voici, du reste, la composition de la matière tannante absorbable et de son extrait :

BOIS DE CHÊNE.		EXTRAIT DE BOIS DE CHÊNE		
		à froid.	tiède.	du commerce à 20° E.
Tannin pur	85	83	82	80
Matières assimilables.....	13	9	8	6
— résinoïdes	2	4	4	5
— inertes	3	4	5	9

3° L'*extrait de bois de châtaignier*, le plus employé de tous les extraits, présente les mêmes défauts que celui du bois de chêne. Les tanneurs disent que son tannin est siccatif et qu'il donne des cuirs secs. En effet, sa matière tannante absorbable accuse une faible proportion de matières assimilables par rapport au tannin, et nous savons que c'est la matière assimilable qui donne les *qualités* au cuir. C'est une excellente matière tannante pour fournir du *tannin*, mais elle laisse à désirer, au point de vue des matières assimilables. On ne saurait tanner des cuirs mous exclusivement, au châtaignier, ni produire des cuirs forts d'une excellente qualité,

ni d'une durée égale à celle du cuir tanné à l'écorce. Mais en associant à l'extrait de châtaignier un extrait d'une autre matière, renfermant beaucoup de matières assimilables, on arrive à obtenir d'excellents cuirs. Nous verrons cela plus loin. Voici la composition de la matière tannante absorbable de châtaignier :

BOIS DE CHÂTAIGNIER.		EXTRAIT DE BOIS DE CHÂTAIGNIER		
		à froid.	tiède.	du commerce à 25° B.
Tannin pur.....	87	85	83	88
Matières assimilables.....	9	8	8	5
— résinoïdes.....	0,5	1	1	3
— inertes.....	3,5	0	6	8

4° Nous donnons ci-dessous la composition des diverses matières les plus employées. D'après ce que nous venons de dire, on verra de suite celles qui sont susceptibles de donner un cuir doux ou un cuir sec, d'après leur teneur en matières assimilables :

	TANNIN pur.	MATIÈRES assimilables.	MATIÈRES résiniques.	MATIÈRES inertes.
1° Bois de quebracho.....	80	13	5	2
Extrait de quebracho 20° B....	78	10	10	2
2° Écorce de faux sapin.....	70	13	10	5
Extrait de faux sapin.....	70	10	15	5
3° Écorce de pin.....	75	13	12	3
Extrait de pin.....	73	12	15	3
4° Valonées.....	80	18	0,5	1,5
Extrait de valonées.....	80	16	2	2
5° Hemlock.....	70	12	16	2
Extrait d'hemlock.....	70	10	18	2
6° Knoppenn.....	70	18	2	2
Extrait de knoppenn.....	78	13	5	2
7° Écorce d'aulne.....	79	12	4	6
Extrait d'aulne.....	78	10	18	4
8° Dividivi.....	80	16	2	2
Extrait de dividivi.....	80	14	4	2
9° Mimosa.....	75	12	12	1
Extrait de mimosa.....	72	10	15	3
10° Sumac.....	84	8	2	2
Extrait de sumac.....	86	7	3	4
11° Myrobolans.....	75	9	9	6
Extrait de myrobolans.....	72	7	15	6
12° Noix de galle.....	90	5	2	3
Extrait de galle.....	90	3	4	3

D'après ce tableau, on voit que les valonées, les dividivi, les knoppens se rapprochent beaucoup de l'écorce de chêne, parce que le poids des matières assimilables qu'elles renferment est supérieur à 12-13, et qu'elles renferment peu de matières résineuses.

Les écorces de sapin, de pin, d'hemlock, d'aulne, de mimosa renferment bien la dose voulue de matières assimilables, mais ces dernières sont accompagnées d'une trop grande quantité de matières résinoïdes.

Le quebracho est une matière tannante sèche; le poids des matières assimilables n'étant pas assez grand, il présente un défaut capital, c'est la couleur.

Dans le choix des matières tannantes ou de leurs extraits, la couleur qu'elles donnent au cuir est aussi un facteur important.

Le prix des matières tannantes est un autre facteur, qui doit présider au choix des écorces, bois ou extraits à mélanger.

**N° 195. — Fabrication de la graisse consistante;
par M. A.-M. VILLON.**

La graisse consistante, que l'on emploie dans les graisseurs à compression, a été pendant longtemps le monopole d'une maison allemande qui seule en avait le secret.

Après plusieurs divulgations, on savait que la fameuse graisse était une dissolution de savon calcaire dans l'huile minérale, mais le tour de main employé pour la fabriquer était encore la pierre d'achoppement contre laquelle sont venus se heurter beaucoup de fabricants.

Actuellement on connaît trois manières de fabriquer la graisse consistante.

Premier procédé. — On fait dissoudre à chaud et sous pression, dans de l'huile minérale à graisser, 5 à 20 0/0 de savon calcaire, en agitant continuellement. Ce savon calcaire est obtenu en décomposant par du chlorure de calcium une dissolution de savon d'huile de lin.

Second procédé. — On mêle ensemble l'huile minérale, l'huile de lin et la chaux, et on chauffe le tout pendant cinq à six heures, sous pression à 170-175°. Le savon calcaire, résultant de l'action de la chaux sur l'huile de lin, se dissout au fur et à mesure qu'il se forme dans l'huile minérale et donne à celle-ci une consistance qui varie selon la proportion de chaux mise dans le mélange.

Troisième procédé. — L'emploi des autoclaves, marchant à haute pression fait souvent reculer les industriels, en raison des ennuis et des accidents auxquels ces appareils peuvent donner

lieu. On a donc cherché à se passer de la pression. Voici par quel ingénieux procédé on est arrivé au résultat cherché.

Dans une cuve de capacité de 1,000 litres on met 200 litres d'eau dans laquelle on délaie 40 kilogrammes de chaux éteinte. On porte cette eau à l'ébullition au moyen d'un barboteur, puis on ajoute 250 kilogrammes d'huile minérale et 100 kilogrammes d'huile de lin. On maintient l'ébullition pendant six à huit heures et on laisse refroidir deux jours. On retrouve ensuite, à la surface du liquide de la cuve, un pain de graisse consistante, transparente et ne fondant qu'à la température de 90° environ.

A la place d'huile de lin, on peut employer d'autres huiles végétales, mais jamais d'huiles animales. Dans cette fabrication, il faut éviter la présence des alcalis, potasse et soude.

La chaux peut être remplacée par la baryte, la strontiane et la magnésie.

Disons aussi que, suivant les qualités que l'on désire obtenir, on peut faire un mélange d'huiles végétales, et aussi mêler à la chaux un peu de magnésie ou de baryte.

Nous donnons, ci-dessous, quelques formules très convenables pour préparer différentes sortes de graisses consistantes :

I.

Huile minérale.....	100 kilogr.
— de lin.....	25 —
— d'arachide.....	25 —
Chaux.....	6 —

II.

Huile minérale.....	100 kilogr.
— de lin.....	30 —
— d'arachide.....	20 —
Baryte.....	6 —

III.

Huile minérale.....	100 kilogr.
— de lin.....	30 —
— d'arachide.....	20 —
Chaux.....	3 —
Magnésie.....	3 —

IV.

Huile minérale.....	100 kilogr.
— de colza.....	30 —
— d'arachide.....	20 —
Chaux.....	10 —

V.

Huile minérale.....	100 kilogr.
— de colza	40 —
— de coco.....	10 —
Chaux.....	5 —
Magnésie.....	2 —

VI.

Huile minérale.....	100 kilogr.
— de résine.....	100 —
— de colza	50 —
— de lin.....	75 —
Chaux.....	25 —

N° 196. — La cire de carnauba; par M. A.-M. VILLON.

Cette cire, dont les propriétés sont peu connues de nos industriels, mérite cependant d'être vulgarisée à cause des nombreux emplois dont elle est susceptible.

Elle se recueille sur les feuilles du palmier carnauba (*Copernicia cerifera*), qui habite les contrées septentrionales du Brésil et particulièrement les provinces de Cêaera.

Voici comment s'exploite l'arbre qui fournit cette cire :

Dès que les feuilles, formant le réseau qui termine la tête du palmier, se sont écartées et commencent à former l'éventail, on les coupe en ayant soin de laisser la gemme du milieu (*morigara*), qui doit donner le réseau de feuilles de la pousse suivante. Pour exécuter ce travail, on se sert d'une faucille de jardinage, attachée à un long manche de bambou. Un ouvrier exercé peut couper des milliers de feuilles par jour.

La coupe des feuilles dure six mois.

Les feuilles sont séchées sur place, en les étendant en files, l'envers appliqué sur le sol, afin que la cire ne s'échappe pas par l'ouverture des ancras de l'éventail. Au bout de quatre jours on les amoncelle, puis on étend à côté, sur le sol, un drap assez large; 2 ou 3 femmes se placent autour de manière à pouvoir prendre les feuilles, les battre à l'aide d'un bâton et les secouer sur le drap qui reçoit la poussière devant donner la cire. Afin que cette poussière se détache plus facilement, un homme fend, préalablement, les feuilles en lanières au moyen d'une espèce de stylet.

Pour obtenir la cire, on fait fondre immédiatement cette poudre dans des marmites en terre ou en tôle. On se borne à ajouter quelques gouttes d'eau à la matière : la cire fondue est coulée

dans des moules en terre qui donnent la forme des pains de 1 à 2 kilogrammes.

Chaque feuille de palmier donne 7 grammes de cire.

La cire de carnauba est jaunâtre, dure, très cassante, brillante, intermédiaire pour l'aspect physique entre la cire blanche et le soufre ; sa densité est 0,999 ; elle fond à 84 ou 85°. Sa composition chimique est :

Carbone	80 0/0
Hydrogène.....	13
Oxygène.....	7

Elle est soluble dans l'alcool et l'éther bouillants; par refroidissement, la dissolution se prend en une masse cristalline.

On ne doit pas confondre la cire de carnauba avec la cire du palmier de la Nouvelle-Grenade (*Leroxylon andicola*), qui fond à 72°.

La cire de carnauba sert pour la fabrication des bougies dures, des gélamines brillantes pour le cuir, des cires à gibernes et de certains vernis.

Pour la fabrication des bougies, la cire de carnauba doit être décolorée. On se sert pour cela du noir animal, d'eau oxygénée ou de bichromate de potasse.

La cire est chauffée à 110° dans une marmite en tôle et, par un robinet de vidange, on la fait passer lentement sur un filtre cylindrique contenant du noir animal. Ce filtre mesure 2^m,50 de hauteur et 0^m,25 de diamètre : il est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule la vapeur. Trois passages suffisent généralement. Quelquefois on se contente d'ajouter à la cire fondue 10 0/0 environ de noir animal lavé, en poudre fine; après une agitation de deux heures, on jette le tout sur un filtre chauffé.

Pour le blanchiment à l'eau oxygénée, la cire est fondue dans une chaudière : par un orifice spécial, elle s'écoule sur un disque cannelé, doué d'un rapide mouvement de rotation, qui la divise en poussière et la projette dans de l'eau froide.

Cette méthode divise la cire en petits grains que l'on essuie et que l'on immerge dans de l'eau oxygénée, d'une concentration de 5 à 10 volumes, saturée par l'ammoniaque ou le carbonate de soude, et maintenue à 50° environ. On rend le blanchiment encore plus énergique en ajoutant 0,5 0/0 de borax.

La cire de carnauba blanche est ensuite moulée pour en faire des bougies qui sont très dures et coulent difficilement. Mais, généralement, on associe à la cire 20 0/0 de stéarine ou d'ozokérite, quel-

quefois même les 2 produits ensemble. Voici, à titre d'exemple, une composition employée en Angleterre.

Cire de carnauba.....	60 kilogr.
Stéarine.....	25 —
Ozokérite.....	15 —

La *paraffine brillante* est composée de :

Paraffine.....	75 kilogr.
Cire de carnauba.....	25 —

L'encaustique à la cire de carnauba donne beaucoup plus de brillant que celui préparé à la cire ordinaire.

Voici une formule pour le préparer :

Eau.....	10 litres
Carbonate de potasse.....	1 kilogr.
Cire.....	4 —

Les *gélâtines brillantes* se préparent en ajoutant de l'encaustique à la cire de carnauba à des solutions de gélatine. On prépare ainsi des gélâtines blanches, de couleur, qui sont très employées pour finir les peaux en tous genres.

Les vernis à la cire de carnauba sont obtenus : 1° en saponifiant la cire de carnauba par une solution de carbonate de potasse mêlée d'une petite quantité de potasse caustique ; 2° en décomposant ce savon par un sel métallique comme l'alun, le sulfate de cuivre, le sulfate de fer, le chlorure de manganèse, le chlorure de zinc, etc. ; 3° en dissolvant le précipité ainsi obtenu dans la benzine, l'essence de térébenthine ou l'essence de pétrole.

Pour en finir avec les applications de la cire de carnauba nous dirons qu'elle est employée pour la confection des cylindres du phonographe Edison.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

Action de l'électricité sur la carburation du fer par cémentation ; Jules GARNIER (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1449). — En faisant passer un courant de 55 ampères et de 7 volts dans un crayon de charbon et une barre d'acier à 1/1000^e de carbone placés bout à bout, bien isolés, dans un four à réverbère, on constate une cémentation énergique et rapide de l'acier. Pour bien établir le transport du carbone sous cette faible force électromotrice (dans l'expérience précédente le charbon était relié au pôle positif et le métal au pôle négatif), on fit une seconde expérience en plaçant une barre d'acier à chaque pôle et les séparant par du charbon. On constata alors que *seule* la barre négative avait été cimentée.

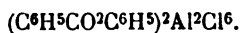
P. A.

Sur un certain nombre de combinaisons organo-métalliques appartenant à la série aromatique ; G. PERRIER (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1140 et 1298). — L'auteur a déjà montré, en collaboration avec M. Louise, que les chlorures anhydres d'aluminium et de fer se combinent aux acétones aromatiques (*Bull.* (3), t. 7, p. 680).

Cette propriété est beaucoup plus générale et peut être étendue aux éthers, aux cétones-phénols, aux phénols, aux chlorures d'acides.

Le benzoate de phényle, le dibenzoate de résorcine ou d'hydroquinone, le phtalate de phényle, en solution sulfocarbonique et chauffés au réfrigérant ascendant avec du chlorure d'aluminium, donnent par le refroidissement des corps cristallisés, peu solubles dans le sulfure de carbone.

La combinaison formée par le premier éther cité a pour formule



Elle se décompose par l'eau en régénérant l'éther. Formule analogue pour le dibenzoate de résorcine.

Quand on chauffe les naptols, et en particulier le naptol-β avec du chlorure de benzoyle dissous dans le sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium, il se forme, après quelques.

heures d'ébullition, un composé organo-métallique qui se précipite en petits cristaux jaunes d'or par refroidissement de la liqueur. Ce produit se dissocie faiblement à l'air; il répond à la formule $\left(\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{OH} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \right)^2 \text{Al}^3\text{Cl}^6$.

Traité par l'eau, ce composé organo-métallique donne une solution de chlorure d'aluminium et une matière organique, qui, après une seule cristallisation dans l'alcool étheré, se présente sous forme d'aiguilles soyeuses jaune pâle, facilement sublimes et fondant à 141°. Ce produit se dissout facilement dans les alcalis et peut en être précipité par les acides. Le sel de soude cristallise en belles paillettes orangées, le sel d'ammoniaque en aiguilles jaunes. Il se combine également avec la phénylhydrazine.

C'est un *benzoylnaphtol*.

Les chlorures d'acides gras, chauffés dans les mêmes conditions avec les naphthols ou les phénols donnent des cétones-phénols, tandis que les chlorures d'acides aromatiques ne donnent que des éthers.

Le phénol ordinaire, le thymol, chauffés seuls avec le chlorure d'aluminium donnent des combinaisons cristallisées régénérant par l'eau les constituants.

Le perchlorure de fer anhydre donne des combinaisons analogues.

Chlorure de benzoyle et chlorure d'aluminium. — 10 grammes de chlorure de benzoyle dissous dans 150 centimètres cubes de sulfure de carbone ont été chauffés au réfrigérant ascendant avec 9 grammes de chlorure d'aluminium récemment préparé. Après une ébullition de trois heures, on obtient, par refroidissement de la liqueur, une abondante cristallisation en grandes lamelles incolores. Ces cristaux bien égouttés sont très altérables à l'air, ils se dissocient en répandant l'odeur manifeste de chlorure de benzoyle, mais ils peuvent se redissoudre sans décomposition dans le sulfure de carbone. Si on les traite par l'eau, ils donnent un mélange de chlorure d'aluminium, d'acide chlorhydrique et d'acide benzoïque.

Ces cristaux répondent à la formule $(\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl})^2\text{Al}^3\text{Cl}^6$. D'après celle-ci, 10 grammes de chlorure de benzoyle exigent 9^{gr},5 de chlorure d'aluminium; ce sont effectivement ces nombres qui ont donné les meilleurs rendements.

Ce corps, comme tous ceux obtenus déjà, répondant à la formule générale $\text{M}^2\text{Al}^3\text{Cl}^6$; on pouvait espérer qu'en faisant réagir

sur lui des hydrocarbures aromatiques, on obtiendrait les composés organo-métalliques formés par les cétones et le chlorure d'aluminium.

C'est ce que l'auteur a vérifié avec le biphényle, le rétène et le naphтол.

1° *Benzoyl-biphényle*. — Si l'on chauffe au réfrigérant ascendant un mélange de biphényle et de $(C^6H^5COCl)^2Al^2Cl^6$ dissous dans le sulfure de carbone, il se dégage de l'acide chlorhydrique et, après refroidissement, les parois du ballon sont tapissées de magnifiques aiguilles jaune de miel, identiques à celles obtenues directement en chauffant le benzoyl-biphényle dissous dans le sulfure de carbone, avec le chlorure d'aluminium. Ces aiguilles, altérables à l'air, se décomposent par l'eau en donnant une solution de chlorure d'aluminium et un corps solide blanc fondant après cristallisation à 106° , identique au parabenzoyl-biphényle de Wolff.

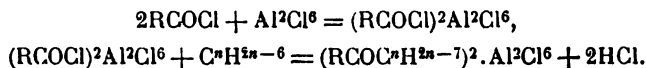
Elles répondent à la formule $(C^6H^5COC^6H^5)^2Al^2Cl^6$.

2° *Benzoyl-rétène*. — Le rétène, chauffé dans les mêmes conditions, a donné des cristaux rouges d'un composé organo-métallique identique à celui qu'on obtient en préparant le benzoyl-rétène par la méthode de MM. Friedel et Crafts, et qui répondent à la formule $(C^6H^5.COC^{18}H^{17})^2Al^2Cl^6$.

3° *Benzoyl-naphтол* β . — Le naphтол β donne également avec $(C^6H^5COCl)^2Al^2Cl^6$ le composé $(C^6H^5COC^{10}H^6OH)^2Al^2Cl^6$ jaune d'or déjà décrit plus haut.

Le chlorure de *phtalyle*, le chlorure de *butyryle* paraissent se comporter comme le chlorure de benzoyle.

Ces faits sembleraient démontrer que dans la méthode de MM. Friedel et Crafts, la réaction se passe en deux phases :



Si la combinaison organo-métallique est stable dans les conditions de l'expérience, il est nécessaire d'ajouter beaucoup de chlorure d'aluminium. Dans le cas contraire, ce corps se trouve dégagé et peut réagir sur une nouvelle partie du chlorure d'acide; il en faut donc une bien plus faible quantité.

P. A.

Action du chlorure de zinc sur le chlorocamphre. Relation entre le camphre et le carvacrol; A. ÉTARD (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1136). — Le camphre et le chlorure de

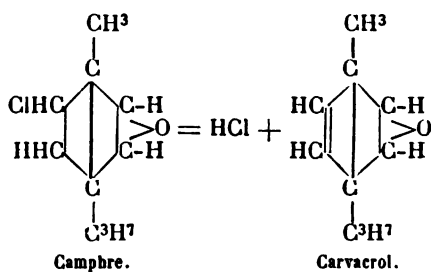
zinc ont donné des résultats incertains, parce que leur réaction donne lieu à une pyrogénéation et à une condensation profondes. Le bromocamphre, dans les mêmes conditions, donne des réactions secondaires à cause de l'acide bromhydrique, capable d'opérer des réductions.

L'auteur a choisi, pour éviter ces complications, le chlorocamphre, dit normal.

Ce corps distille sans altération notable, mais il suffit de lui ajouter une très petite quantité de chlorure zincique pour qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. En pratique, pour opérer rapidement, il convient de traiter par portions de 100 grammes un mélange contenant 10 0/0 de chlorure de zinc. On fait bouillir sans distiller pendant quelques minutes, tant que l'effervescence d'acide chlorhydrique dure. La masse est finalement distillée et ensuite agitée avec une lessive de soude qui enlève le *carvacrol*, que l'on peut reprendre à cette liqueur caustique par l'éther ou par déplacement au moyen d'un acide. Le *carvacrol* bout à 236°.

Ce que la soude ne dissout pas est traité par la vapeur d'eau; il passe alors une petite quantité d'hydrocarbure et il reste un résidu de chlorocamphre inaltéré mêlé d'un peu de goudron. Déduction faite du chlorocamphre non transformé, on trouve que la production de *carvacrol* peut atteindre 65 0/0 de la théorie. Ce rendement, très élevé pour une préparation organique, montre qu'il y a ici une réaction nettement prépondérante.

On peut représenter le dédoublement par l'équation



Les propriétés d'un grand nombre de phénols, leur pouvoir de former des dérivés hexabromés stables (Benedik), l'existence d'un phénol disodé signalé par M. de Forcrand, font préférer à l'auteur

une fonction d'anhydride de glycol, telle que $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{>O} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$ à l'hydroxyle, et formuler le *carvacrol* comme ci-dessus.

En même temps que le *carvacrol* se forme, il se passe une réac-

tion secondaire qui en diminue le rendement. Il se fait de l'oxyde de carbone et un *carbure* C^9H^{16} .

Ce carbure, purifié par agitation à froid avec l'acide sulfurique qui ne l'attaque pas, bout à 137° .

$$D_{15} = 0,795$$

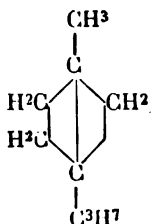
$$n_D = 1,434$$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 40.58,$$

$$\text{Calculé } 39.32.$$

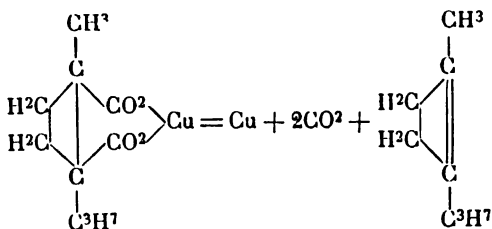
Ces valeurs ne supposent pas de liaison double entre les carbones. D'ailleurs, le carbure ne réagit sur le brome qu'avec dégagement de gaz bromhydrique.

C'est du *campholène*, dont la formule doit être



Le carbure de Schiff, bouillant à 137° ($D=0,795$), est certainement aussi du campholène, dit l'auteur, et non un hexahydrure paraxylénique C^8H^{16} qui bouillirait au-dessous de 137° , point d'ébullition du paraxylène lui-même.

Le carbure C^8H^{14} , dont on a considéré le campholène comme le dérivé méthylé $C^8H^{13}-CH^3$, ne peut, pour des raisons semblables et malgré sa formule, être un tétrahydroxylène, car il dérive de l'anhydride camphorique et du camphorate de cuivre par perte d'acide carbonique.

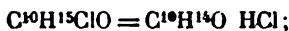


Dans un groupe très voisin du camphre, celui du carvol $C^{11}H^{18}O$, on sait que cette matière forme, par addition directe d'acide chlor-

hydrique, un chlorhydrate $C^{10}H^{14}O \cdot HCl$, isomère avec le camphre monochloré $C^{10}H^{16}ClO$.

Le chlorhydrate de carvol ~~fonctionne~~ comme un produit d'addition phénolique, car il se dédouble ~~par~~ simple distillation, avec ou sans chlorure de zinc, en carvacrol et HCl (Reychler).

Ces expériences montrent que le chlorocamphre se comporte de même comme un chlorhydrate de carvacrol



les deux réactions sont exactement parallèles. Comme fonction chimique, le camphre peut donc être regardé comme un hydrocarvacrol, et s'il n'a pas la propriété, comme les phénols, de se dissoudre dans les alcalis, il faut remarquer que l'hydrogénation à partir du carvacrol ne peut que diminuer l'acidité de ce dernier, qui est déjà presque nulle. En effet, l'éther enlève le carvacrol à ses solutions caustiques qui perdent ce phénol par distillation avec la vapeur d'eau. La formation par le sodium d'un camphre sodé et surtout sa transformation par l'anhydride carbonique sec en acide camphocarbonique sont d'ailleurs essentiellement une réaction de phénol parallèle à la formation de l'acide salicylique par le phénol ordinaire.

P. A.

Les principes actifs de la racine de bryone; MASSON; [*Journ. Pharm. et Chim.* (5), t. 27, p. 300]. - On sait que la racine de bryone renferme au moins deux principes immédiats particuliers : l'un soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, c'est la bryonine; l'autre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther et existant dans le suc à l'état de combinaison alcaline.

Les procédés de séparation indiqués jusqu'ici (voir *Dictionnaire de Würtz*) ne donnaient que des produits impurs.

L'auteur a obtenu ces produits à un état de pureté plus satisfaisante :

On sèche la racine fraîche, on la pulvérise, et on l'épuise à froid par l'acide chlorhydrique à 3/1000; le résidu lavé à l'eau est séché à l'étuve.

Le liquide acide précipité par le tannin donne la bryonine impure; le résidu épuisé par l'alcool à 95° donne la résine impure.

Bryonine. — Le précipité formé par le tannin est broyé avec de l'eau à 3/1000 d'acide chlorhydrique, puis de l'eau distillée, séché, pulvérisé et repris par l'alcool à 90°; la solution est filtrée pour séparer un tannate d'albuminoïdes et décomposée par l'oxyde de

zinc ; la masse en résultant est épuisée par l'eau distillée froide, et celle-ci est évaporée. On reprend le résidu par son poids d'eau à 5 0/00 d'HCl et on dialyse.

L'opération est terminée quand la matière du vase intérieur évaporée est entièrement soluble dans l'alcool absolu et ne donne plus de cendres. On évapore à siccité, on dissout dans le moins possible d'alcool anhydre et on précipite par l'éther.

La *bryonine* est blanche, amorphe, très amère, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme.

Elle est dextrogyre, son pouvoir rotatoire en solution alcoolique à 5/100 est $\alpha_D = +41,25$, et ne varie pas avec la concentration.

La bryonine précipite, par le tannin, l'acétate de plomb ammoniacal, mais non pas le sous-acétate.

La solution alcoolique est troublée par la moindre trace d'alcali, les combinaisons alcalines étant insolubles dans ce liquide.

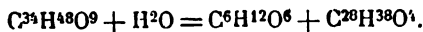
L'acide sulfurique dissout la bryonine en brun rouge ; cette coloration disparaît par l'addition d'eau. La couleur bleue, puis verte, indiquée comme donnée par l'acide sulfurique, ne se produit pas avec le corps pur.

L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu dédouble la bryonine en glucose et une résine soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

La *bryogénine*, jaunâtre, amorphe, dextrogyre ($\alpha_D = +105$), soluble difficilement dans les alcalis étendus, colorable en rouge par l'acide sulfurique concentré, ne se colorant pas par l'acide azotique.

Les analyses assignent à la bryonine la formule $C^{34}H^{48}O^9$ et à la bryogénine la formule $C^{28}H^{38}O^4$.

Le dédoublement serait exprimé par l'équation



Bryorésine. — La résine de bryone obtenue impure, comme on l'a vu plus haut, est purifiée ainsi : on la malaxe longtemps avec de l'eau acidulée, on la fond dans l'eau bouillante, on la sèche et on la reprend par l'éther anhydre qui la donne pure par évaporation.

Elle est molle à 15°, rouge, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, les alcalis.

Elle se décompose au-dessus de 250°.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique, ne se dédouble pas par les acides étendus.

L'analyse lui assigne la formule $C^{37}H^{68}O^{18}$ (1).

P. A.

Sur la cire de gomme-laque; Albert GASCARD [*Journ. Pharm. et Chim.* (5), t. 37, p. 365]. — L'alcool à 95° permet de séparer la gomme-laque en trois parties, l'une insoluble, l'autre soluble à froid, la troisième soluble seulement à l'ébullition. Cette dernière est la cire de gomme-laque; elle est formée d'un mélange de plusieurs éthers myriciques renfermant plus de 50 0/0 d'alcool myricique libre, plus une petite quantité d'alcool cérylique libre ou combiné.

L'un de ces éthers fondant à 91° a été identifié avec le mélissate de myricyle $C^{30}H^{50}O^2.C^{30}H^{61}$.

Les autres acides qui éthérifient l'alcool myricique sont les acides cérotique, oléique, palmitique, puis une petite quantité d'acides indéterminés à odeur aromatique.

P. A.

Recherche de l'albumine urinaire à l'aide de l'acide chromique; G. GUERIN [*Journ. Pharm. et Chim.* (5) t. 37, p. 362]. — L'acide chromique libre en solution aqueuse possède une capacité coagulante énergique à l'égard des matières albumineuses. Il les précipite complètement à froid sans se combiner avec elles.

On se sert pour cela d'acide au 1/10 qu'on ajoute goutte à goutte. L'apparition immédiate d'un précipité blanc floconneux est l'indice probable de la présence de l'albumine. Pour plus de certitude, on chauffe. L'albumine seule demeure insoluble à chaud, à l'exclusion des peptones.

P. A.

Sur une nucléine végétale; P. PETIT (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 995). — On emploie pour la préparation des touraillons provenant de malts germés très longs.

Les touraillons passés au moulin sont traités par la potasse à 1 0/0 à 60° pendant quelques minutes; on sépare, par filtration à la trompe, le liquide coloré en brun, et après refroidissement, on le neutralise exactement par l'acide chlorhydrique dilué. Un précipité se forme, qui ne tarde pas à s'agglomérer en gros flocons

(1) L'auteur, qui écrit en équivalents, donne pour formule $C^{37}H^{50}O^{18}$ et pour poids moléculaire 400, déterminé par le sel de plomb ($Pb'' = 34.94$ 0/0).

(N. de la R.)

grisâtres ; on le lave par décantation d'abord à l'eau pour enlever le chlorure de potassium, puis à l'alcool et à l'éther ; la matière est ensuite séchée sur l'acide sulfurique ; elle se concrète alors en fragments noirs bruns à cassure conchoïdale.

Le composé obtenu renferme 1,11 0/0 de phosphore.

Il se gonfle dans le sel marin, se dissout dans les alcalis. Sa dissolution ammoniacale précipite en blanc par le cyanure jaune et l'acide acétique, le précipité bleuit peu à peu.

Le tannin donne un précipité blanc qui noircit à chaud. P. A.

Dosage rapide de l'azote organique et spécialement de l'azote total de l'urine ; A. PETIT et L. MONFET (*Journ. Pharm. et Chim.* (5), t. 37, p. 297). — C'est le procédé de Kjeldall, suivi du dosage en volume de l'azote par l'hypobromite.

Dans un matras conique d'Erlenmeyer, recouvert d'un petit entonnoir, à col terminé en biseau, on met 10 centimètres cubes d'urine, puis goutte à goutte 5 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant pur, on chauffe jusqu'à ébullition, on ajoute un petit globule de mercure et on continue l'ébullition jusqu'à décoloration complète de la liqueur. Cette opération dure environ un quart d'heure. Après refroidissement, on ajoute 20 centimètres cubes d'eau distillée, puis de la lessive de soude, en refroidissant ; mais sans atteindre la saturation.

On verse dans un ballon de 50 centimètres cubes, on complète, avec l'eau de lavage du matras. On prend 10 centimètres cubes de cette liqueur correspondant à 2 centimètres cubes d'urine et on introduit dans l'uréomètre à mercure avec 20 centimètres cubes d'une solution d'hypobromite.

P. A.

Méthode générale pour l'analyse des beurres ; Raoul BRULLÉ (*C. R.*, 1893, t. 116, p. 1255). — Les corps gras d'origine animale ou végétale peuvent être décelés dans le beurre par les méthodes suivantes :

1° La présence des huiles de graines dans les beurres se reconnaît par l'emploi du nitrate d'argent en solution alcoolique qui fournit des changements de coloration très caractéristiques lorsqu'il y a mélange. On chauffe dans un tube à essai 12 centimètres cubes de beurre avec 5 centimètres cubes de solution argentique à 25 0/0. L'examen microscopique des cristaux obtenus après re-

froidissement permet de reconnaître l'adulteration par l'huile d'olive qui, seule, échappait à ce procédé ;

2° Il est plus difficile de découvrir les graisses animales. Pour cela on chauffe au bain d'huile à 140°, 5 centimètres cubes de beurre préalablement fondu et filtré, et placé dans une capsule à fond plat, de 7 centimètres de diamètre. Lorsque la matière atteint la température de 130° on y ajoute une pincée de pierre ponce pulvérisée et 8 gouttes d'acide nitrique fumant. On mélange et l'on chauffe pendant douze minutes environ. Cela fait on met à refroidir dans une pièce à 21°. Au bout d'une heure on procède à l'essai à l'*oléogrammètre*. Cet instrument se compose d'une tige verticale surmontée d'un large plateau et glissant dans un anneau fixé à un support. L'extrémité de la tige est appliquée sur la surface durcie de la matière refroidie. On place des poids sur le plateau jusqu'à ce que l'extrémité de la tige s'enfonce brusquement dans la matière : ces poids représentent la résistance à l'*oléogrammètre* du beurre examiné. Les résultats obtenus sont assez surprenants.

En effet, si l'échantillon est un beurre pur, l'enfoncement de la tige s'obtient avec une charge moyenne de 250 grammes. La même expérience, faite avec de la margarine pure, exigerait 5000 grammes. Les chiffres intermédiaires permettent d'évaluer avec une précision suffisante la proportion d'un mélange de margarine et de beurre : un poids de 900 grammes à 1000 grammes, par exemple, correspond à un beurre margariné à 10 0/0.

Lorsque les margarines contiennent des proportions notables d'huile de graines, les indications de l'*oléogrammètre* présentent des écarts assez grands, mais l'emploi du nitrate d'argent permet alors de trancher la difficulté, car ces deux méthodes se complètent l'une l'autre.

L'explication théorique de ces faits n'est pas encore connue. Probablement les variations observées dans les principaux cas proviennent d'une différence dans le degré d'oxydation que subissent les matières grasses sous l'influence de l'acide nitrique, les graisses animales s'oxydant plus fortement que les beurres et se transformant, par suite, en une matière solide, résistante, qui est peut-être de l'élaïdine. Les températures indiquées plus haut sont celles qui ont été fournies par l'expérience comme donnant les meilleurs résultats.

Les nombreuses expériences faites au laboratoire de la Société des agriculteurs de France ont démontré l'importance de cette méthode.

P. A.

Moulage méthodique du verre; Léon APPERT (*C. R.*, 1893, t. **116**, p. 1073). — Dans le procédé ordinaire, on verse le verre fluide dans un moule métallique, puis on introduit dans la masse un noyau métallique ayant la forme intérieure de l'objet à confectionner, qui, comprimant le fond de la masse, la force à remonter entre les parois du moule et celles du noyau. Cette méthode a l'inconvénient d'emprisonner le verre entre deux surfaces métalliques qui, malgré tout, sont plus froides que lui et diminuent par là-même sa plasticité.

Le nouveau procédé de moulage méthodique permet de produire des pièces de longueur ou de profondeur pour ainsi dire illimitée.

Par ce procédé, on n'effectue le moulage que successivement et en agissant à chaque instant sur une surface aussi limitée que possible, en conservant au verre, pendant toute la durée de l'opération, la chaleur qui lui a été communiquée, de façon que les appareils n'agissent à aucun moment que sur du verre à même température et, par suite, dans les mêmes conditions de malléabilité et de plasticité.

On emploie un moule métallique d'épaisseur suffisante, armé de nervures destinées à en empêcher la déformation et pouvant être chauffé extérieurement.

Ce moule, ouvert à ses extrémités, est obturé à la partie inférieure, au moment du moulage, par un noyau de forme convenable dont les dimensions en section transversale sont plus petites que celles du moule, de façon à former l'épaisseur de la pièce.

On y verse le verre au moyen d'une poche, puis on imprime avec la vitesse voulue un mouvement d'ascension vertical au noyau qui, pour cela, est monté sur une tige en fer ou en fonte tournée qui le guide exactement dans l'axe du moule.

Pour les pièces ouvertes des deux bouts l'excédent de verre est refoulé en dehors du moule et reste en masse refroidie sur le noyau qu'on continue à faire monter et qu'on a soin de faire émerger en dehors et au-dessus du moule; pour les pièces fermées, c'est avec un rouleau ou un couteau de forme spéciale, s'appliquant sur les bords supérieurs des flasques, qu'on expulse complètement les dernières portions du verre en excès; dans ce cas, il ne reste autour de la pièce qu'une bavure très fine que l'on casse grossièrement et qu'un simple passage au lapidaire permet de faire disparaître complètement.

Les pièces fabriquées présentent cette particularité d'avoir des

parois intérieures absolument lisses et polies, conséquence même de la façon dont le moulage s'est opéré.

Ce procédé présente des avantages nombreux qu'il suffit d'énumérer pour en faire apprécier l'importance :

1° Il est purement mécanique et ne demande le concours d'aucune main-d'œuvre de nature spéciale ; de simples manœuvres suffisent pour le maniement des appareils qui doivent être seulement d'installation soignée et robuste.

2° Il permet l'emploi de verres de toute espèce, même de nature la plus commune ; il peut s'appliquer aussi bien à la fabrication d'objets d'usage décoratif qu'à celle des objets les plus grossiers.

3° Il permet de réaliser des pièces de toutes dimensions, soit comme profondeur ou longueur, soit en section transversale, dont il a été impossible d'aborder jusqu'ici la fabrication par quelque procédé que ce soit.

4° Les objets fabriqués par ce procédé sont supérieurs aux objets similaires fabriqués par le soufflage, tant au point de vue de la perfection de leurs formes que de leur solidité et de leur prix peu élevé.

P. A.

Fermentation alcoolique des topinambours, sous l'influence des levures pures ; Lucien LÉVY (C. R., 1893, t. 116, p. 1381). — L'auteur a appliqué aux topinambours la méthode déjà employée avec les grains et les betteraves, c'est-à-dire la fermentation au moyen de levure pure de vin.

On a employé la levure de Romané Conti.

Les tubercules lavés, coupés en tranches fines, sont épuisés par quatre fois leur poids d'eau à 60°, contenant 2 0/00 de bitartrate de potasse ; après un contact de quatre ou cinq heures, on décante et l'on traite de nouveau par la même quantité d'eau acidulée. Les eaux d'épuisement réunies constituent un liquide de densité 1,03 ou 1,04 au plus, c'est-à-dire moins lourd que le moût de betteraves dont on se sert habituellement. Le moût de topinambours marquant 1,07 fermente très mal, du moins sous l'influence de la levure employée.

Le moût qui doit être soumis à la fermentation est stérilisé par trois ébullitions faites à vingt-quatre heures d'intervalle les unes des autres, puis ensemencé avec de la levure précédente ou mieux avec un levain constitué par une culture de cette levure dans de moût d'orge acidulé et non houblonné. Dans ces conditions, la fermentation se met plus rapidement en marche ; le passage d'un

courant d'air stérilisé active la fermentation de telle sorte qu'à la température de 20 à 25° elle est terminée en trois jours.

On soumet le liquide ainsi obtenu à une première distillation, en recueillant un volume d'alcool égal à la moitié du volume du vin, puis à une seconde distillation dans les mêmes conditions. Enfin, le flegme est rectifié par distillation fractionnée à l'aide d'un appareil à boules.

Au début, il passe une petite quantité d'aldéhyde, puis un liquide alcoolique marquant 90° centésimaux, doué d'une odeur piquante et de propriétés réductrices; ce liquide, qui passe de 77°,5 à 78°, représente 5 0/0 du poids de l'alcool total.

De 79° à 79°,5, distille un liquide de très bon goût marquant 92-93°, renfermant 76 centièmes de l'alcool total.

A 80°, passe un liquide d'odeur moins parfaite, mais constituant encore un alcool bon goût, contenant les 16 centièmes de l'alcool total.

Enfin, plus haut, passe un liquide à odeur butyreuse, renfermant 1,6 centième de l'alcool total.

Ces résultats, comparés à ceux de l'industrie, ou à ceux d'une fermentation produite par la levure de boulangerie ordinaire, sont nettement plus avantageux, comme qualité et comme rendement.

P. A.

ERRATA

(2^e série, tome 50)

Page 221, ligne 22. — *Au lieu de* : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{14} - \text{CH}^3 - \text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$, *lire* : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{14} - \text{CHI} - \text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$.

(3^e série, tome 9)

Page 329, ligne 2. — *Au lieu de* : CHIMIE INDUSTRIELLE, *lire* : CHIMIE MINÉRALE.

Pages 329, 331, 333 (titre courant). — *Au lieu de* : CHIMIE INDUSTRIELLE, *lire* : CHIMIE MINÉRALE.

Page 335, ligne 13 en montant. — *Ajouter* : CHIMIE INDUSTRIELLE.

Page 479, ligne 16. — *Au lieu de* : sérieuse, *lire* : générale.

— ligne 19. — *Au lieu de* : aborbe, *lire* : absorbe.

Page 480, ligne 42. — *Au lieu de* : visiblement, *lire* : réellement; et *au lieu de* : se sont, *lire* : sont.

Page 679, ligne 5. — *Au lieu de* : propylglycol, *lire* : lactate de méthyle.

— ligne 9 en montant. — *Au lieu de* : — 34', *lire* : + 34'.

Page 748, ligne 13. — *Au lieu de* : 66 fr. 35, *lire* : 6 fr. 35.

— ligne 14. — *Au lieu de* : 35 fr. 75, *lire* : 3 fr. 50.

- Page 521, ligne 15. — *Au lieu de* : en s'engendrant, *lire* : on s'engendrent.
- Page 522, ligne 20. — *Au lieu de* : H^2O , *lire* : OH.
- Page 578, ligne 19. — *Au lieu de* : dans une fluorure, *lire* : dues au fluor.
- Page 583, ligne 20. — *Au lieu de* : éther, *lire* : air.
- ligne 9 en montant. — *Au lieu de* : sulfamide, *lire* : sulfimido.
- Page 584, ligne 5. — *Au lieu de* : sulfure, *lire* : sulfate.
- Page 585, ligne 17 en montant. — *Au lieu de* : 0,05, *lire* : 0,03.
- ligne 18 en montant. — *Au lieu de* : 5 0/0, *lire* : 3 0/0.
- Page 586, ligne 18. — *Au lieu de* : on sait, *lire* : on voit.
- ligne 21. — *Au lieu de* : borate, *lire* : borax.
- Page 657, ligne 12. — *Au lieu de* : Cohn, *lire* : Gahn.
- Page 659, ligne 13 en montant. — *Au lieu de* : Marklewski, *lire* : Marchlewski.
- Page 663, ligne 12. — *Au lieu de* : stulium, *lire* : thulium.
- ligne 26. — *Au lieu de* : le même moyen, *lire* : la même remarque.
- Page 665, ligne 10. — *Au lieu de* : comme on voit, *lire* : comme on sait.
- ligne 10 en montant. — *Au lieu de* : métalliques, *lire* : cristallines.
- Page 681, tableau (5^e col.). — *Au lieu de* : Manoz, *lire* : Manor.
- Page 684, ligne 18. — *Au lieu de* : Randenhause, *lire* : Radenhausen.
- Page 854, ligne 15 en montant. — *Au lieu de* : pg^4 , *lire* : ph^4 .
- Page 856, ligne 10 en montant. — *Au lieu de* : bien conservé, *lire* : pur.
- Page 857, ligne dernière. — *Au lieu de* : doses toutes différentes, *lire* : ampoules différentes.
- Page 858, ligne 11. — *Au lieu de* : nombre, *lire* : membre.
- ligne 14. — *Au lieu de* : la coefficiencie, *lire* : le coefficient.
- lignes 5 et 12 en montant. — *Au lieu de* : opérations, *lire* : équations.
- Page 842, ligne 14 en montant. — *Au lieu de* : peu, *lire* : un peu.
- Page 1091, ligne 7. — *Au lieu de* : T_1t , *lire* : T_1-t .
- Page 1134, ligne 14 en montant. — *Au lieu de* : fonction, *lire* : formation.

NOTICE

AUGUST WILHELM VON HOFMANN

(1818 — 1892)

PAR
M. L. MAQUENNE

Le seul nom d'Hofmann nous rappelle cette époque, unique dans l'histoire des sciences où, en un demi-siècle à peine, la chimie de Lavoisier devint celle de Gerhardt : époque mémorable des découvertes fondamentales, des discussions et des luttes de doctrines bien effacées aujourd'hui sous le voile de l'éloignement, mais toujours grandes.

Hofmann fut, en effet, le témoin d'une partie de cette évolution merveilleuse ; sans jamais prendre une part active aux polémiques d'alors, il eut le mérite d'adopter, dès le début de ses travaux, les idées que venait d'émettre la jeune école unitaire et la gloire de contribuer pour une part importante à leur développement.

Né à Giessen, le 8 avril 1818, Hofmann commença par faire, après une série de voyages en France et en Italie, quelques études de droit, pour lesquelles il ne manifestait d'ailleurs aucun goût.

C'est après avoir constaté cette inaptitude que son père, architecte de l'Université, le fit entrer chez Liebig, son ami intime : le jeune Hofmann avait alors 20 ans.

Le laboratoire de Giessen était déjà, vers 1835, l'un des principaux centres de l'activité intellectuelle ; une foule d'élèves, venus de tous les pays, y travaillaient, entraînés à la fois par l'ardeur du maître et l'enthousiasme que suscitaient les découvertes récentes, notamment celles des grandes lois de Gay-Lussac, de Dulong et Petit, d'Avogadro et d'Ampère, que l'on sentait devoir bientôt bouleverser de fond en comble les théories admises.

Dans ce milieu de chercheurs, avides de science, Hofmann ne tarda pas à se distinguer. Chargé par Liebig de l'étude des bases du goudron de houille, que le Dr Sell avait mis en grande quantité à sa disposition, il parvint rapidement à les séparer et à en obtenir même quelques-unes à l'état de pureté complète ; ce fut là l'origine de tous les travaux d'Hofmann, car, à très peu d'exceptions près, nous les verrons tous toucher à l'histoire, théorique ou expérimentale, des ammoniacques composées.

L'étude du goudron était encore fort incomplète ; Runge, en 1834, en avait extrait un certain nombre de bases, telles que le *pyrrol*, le *cyanol*, le *leucol*, et quelques corps à fonction acide qu'il avait appelés acides *carbolique*, *rosolique* et *brunolique* ; Laurent, à peu près à la même époque, avait isolé le phénol à l'état solide ; enfin, d'un autre côté, on avait décrit trois substances basiques, répondant à notre formule C^8H^7Az : c'étaient l'*aniline*, de Fritzsche, la *cristalline*, de Unverdorben, qui dérivait toutes deux de l'indigo, et le *benzidam* de Zinin, que cet auteur avait obtenu en réduisant le nitrobenzène par le sulfhydrate d'ammoniaque ; mais tous ces corps étaient mal définis, quelques-uns même n'étaient que des mélanges plus ou moins complexes.

Dans son premier travail, daté de 1841, Hofmann démontre que la cristalline, l'aniline et le benzidam sont identiques et que cette base existe en proportion notable dans le cyanol de Runge, par conséquent dans le goudron de houille ; il fait voir également que le leucol n'est autre que la quinoléine, déjà obtenue par Gerhardt en distillant la cinchonine avec un excès de potasse ; pourtant, sur ce point, il fait quelques réserves, et l'avenir a justifié sa prudence, car on sait aujourd'hui que la quinoléine du goudron de houille renferme, à côté de la quinoléine proprement dite, une petite quantité d'un isomère, l'isoquinoléine de Gabriel, et d'un homologue supérieur, la quinaldine ou méthylquinoléine.

L'étude de l'aniline entraînait naturellement celle de l'indigo ; dans l'espoir de déterminer les relations qui existent entre ces deux corps, Hofmann, en 1845, fait agir la potasse fondante sur l'isatine et ses dérivés halogénés, qui venaient d'être décrits par Laurent et Erdmann ; il retrouve ainsi l'aniline et obtient en même temps la mono- et la dichloroaniline qu'il est impossible, comme on le sait, d'obtenir par chloruration directe de la base.

La découverte de ces deux produits présentait alors un intérêt considérable, que Liebig eût soin de mettre en relief dans une note qu'il joignit au mémoire de son élève. La théorie des substitutions venait de naître et, sous la puissante impulsion de Dumas,

de Laurent et de Gerhardt, commençait à faire sérieusement échec aux doctrines dualistiques ; or, les deux anilines chlorées de Hofmann possédaient encore le caractère basique de l'aniline normale ; elles donnaient donc la preuve que la substitution d'un corps électro-négatif comme le chlore à l'hydrogène des bases organiques ne modifie pas leurs propriétés essentielles plus que la même substitution, effectuée déjà par les chimistes français, sur des corps neutres ou acides, comme les hydrocarbures et l'acide acétique. C'était montrer, ainsi que le remarquait Liebig, que le caractère chimique, en d'autres termes la fonction d'une matière organique dépend moins de la nature des éléments qu'elle renferme que de leur arrangement moléculaire ; c'était, en un mot, un nouveau coup porté à la théorie électrochimique de Berzélius et une généralisation des idées émises et si vigoureusement soutenues par Laurent et Gerhardt.

Hofmann étudie ensuite les corps nitrés ; il observe que l'hydrogène naissant, dégagé par le zinc et l'acide sulfurique, transforme aisément le nitrobenzène en aniline ; on sait que cette réaction, modifiée plus tard par Béchamp, est encore aujourd'hui le point de départ de la fabrication de l'aniline et de tous ses dérivés ; en soumettant le nitrotoluène de Deville à la réaction de Zinin, il découvre la toluidine ; avec la collaboration de Muspratt et encore à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque il transforme le dinitrobenzène en nitraniline ; enfin, il signale la présence du benzène dans les huiles légères de goudron, dont le traitement industriel devait, quelques années plus tard, à la suite d'un terrible accident, coûter la vie à un de ses élèves, l'infortuné Mansfield.

En 1840, Hofmann avait été nommé assistant de Liebig, en remplacement de Will, appelé à d'autres fonctions ; en 1845, il quitta Giessen et vint, en qualité de privat docent, enseigner la chimie agricole à l'Université de Bonn ; c'est là qu'une circonstance imprévue le détermina bientôt à s'engager dans une nouvelle voie, où il devait rester pendant une grande partie de son existence active.

Une réunion d'hommes influents s'occupait alors, sous le patronage du prince Albert et sous la direction de Sir James Clark, le médecin de la reine, de fonder à Londres une sorte d'institut chimique, semblable à celui de Giessen ; en principe, une souscription devait fournir les fonds de premier établissement et la direction des travaux du laboratoire devait être confiée à l'un des élèves de Liebig, auquel on demanda naturellement de faire lui-même un choix.

Liebig recommanda Will et Hofmann ; le premier ayant décliné

les offres du comité anglais, celui-ci s'adressa donc à Hofmann, qui accepta, à la condition toutefois d'avoir un congé régulier qui lui permit de reprendre plus tard son poste à l'Université de Bonn. Hofmann demandait 20 mois, mais, d'après les statuts universitaires, un privat docent n'avait droit qu'à un an; les professeurs, ne dépendant que de la juridiction ministérielle, pouvaient seuls obtenir des congés plus étendus. On fit alors nommer Hofmann professeur extraordinaire; il avait demandé 20 mois, son absence devait durer juste 20 ans.

Presque aussitôt sa nomination, en automne 1845, s'ouvrait à Londres le *Royal College of Chemistry*, sous la direction du jeune maître qui, pour assurer la réussite de son entreprise, dut mettre en œuvre toutes les ressources de son infatigable activité; il fut même obligé, au début, pour subvenir aux frais du laboratoire, dont le budget était trop restreint, de faire le sacrifice de ses appointements et de l'argent de ses élèves; grâce à son énergie et à l'intervention de quelques amitiés généreuses, ses efforts furent couronnés de succès et la nouvelle institution put bientôt, sans craintes pour l'avenir, fonctionner d'une façon régulière.

Dès 1849, ses élèves commençaient à publier quelques recherches originales, d'autres sont venus, parmi lesquels nous citerons Perkin, Crookes, Odling, Warren de la Rue, Griess, Martius, etc., qui devaient plus tard illustrer le *Royal College* et témoigner de la valeur de l'enseignement du maître.

Soutenu par l'amitié d'hommes tels que Faraday, Graham, Frankland, Williamson, Brodie et Tyndall, Hofmann devint rapidement l'une des premières personnalités scientifiques de l'Angleterre; en 1853, il succéda à Playfair au *Museum of practical Geology* et à la *Royal School of Mines*, qu'un décret venait de réunir au *Royal College*; à la même époque, il recevait la médaille de Copley; en 1861, il fut élu président de la *Chemical Society*, enfin il n'était pas de question intéressant la chimie sur laquelle on ne vint lui demander son opinion personnelle ou même quelque recherche spéciale.

Au milieu de ces occupations multiples, Hofmann poursuit encore ses travaux scientifiques : à la suite de Wurtz, qui venait de découvrir l'éthylamine en décomposant l'isocyanate d'éthyle par les alcalis, il entreprend l'étude systématique des ammoniacs composés et arrive, par une méthode générale, à l'aide des éthers halogénés, à remplacer dans l'aniline, dans l'ammoniac et dans l'iodure d'ammonium deux, trois et quatre atomes d'hydrogène par autant de radicaux alcooliques. La constitution des amines, jus-

qu'alors incertaine, se trouvait ainsi établie d'une manière définitive : tous ces corps sont des dérivés simples de l'ammoniaque, qui justifient à la fois la théorie des types et celle des substitutions.

Hofmann croyait à l'existence d'une relation simple entre les ammoniaques composées et les alcaloïdes, et depuis longtemps déjà il pensait que l'aniline pourrait peut-être servir à effectuer la synthèse de quelque base naturelle ; son assistant, Perkin, venait, en 1856, d'entreprendre une série d'expériences qu'il croyait de nature à reproduire la quinine quand, en traitant l'aniline par le mélange chromique, il obtint la matière colorante qui est connue sous le nom de *mauvéine*.

On ne connaissait encore, comme dérivé coloré de l'aniline, que le produit violacé qui se forme lorsqu'on traite cette base par le chlorure de chaux ; on ne songeait d'ailleurs nullement à appliquer cette réaction à l'industrie et Runge l'avait seulement indiquée comme caractéristique de son *cyanol*. L'importance pratique de sa découverte n'échappa pas à Perkin, et quand Hofmann revint au laboratoire, après un long voyage de vacances, il trouva son assistant occupé à l'installation d'une usine où, au lieu d'alcaloïdes, on devait fabriquer la nouvelle matière colorante.

Tournant alors son attention de ce côté, Hofmann entreprend l'étude des réactions colorées de l'aniline ; en chauffant ce corps avec du tétrachlorure de carbone il obtient la fuchsine, et découvre ainsi l'un de ses modes de production les plus intéressants au point de vue théorique.

L'industrie s'était aussitôt emparée des nouvelles couleurs ; elle préparait la fuchsine en traitant l'aniline brute par divers agents oxydants, mais les rendements étaient fort irréguliers, et les fabricants ne pouvaient se rendre compte de la cause de ces variations. Hofmann étudie alors systématiquement la marche de l'oxydation de l'aniline ; il reconnaît que cette base ne peut fournir de rouge que lorsqu'elle est mélangée de son homologue supérieur, la toluidine ; il montre en même temps que la rosaniline renferme trois restes d'amine dans sa molécule et que trois des atomes d'hydrogène qui s'y trouvent liés à l'azote sont remplaçables par des radicaux carbonés.

Le bleu de Girard et de Laire, qui se forme dans l'action de l'aniline sur la rosaniline, devenait ainsi la triphénylrosaniline ; substituant l'éthyle au phényle, Hofmann obtient le violet qui porte encore aujourd'hui son nom dans le commerce des matières colorantes.

Il a donc été l'un des principaux fondateurs de cette branche toute spéciale de la chimie, relative aux matières colorantes, qui embrasse à elle seule un nombre immense de composés synthétiques.

A côté de ces travaux d'ensemble, suite naturelle de ses premiers débuts dans la science, Hofmann poursuivait d'autres recherches : en reprenant la réaction de Cloëz, il arrivait à définir la constitution des bases éthyléniques et créait ainsi un nouveau type, celui de l'ammoniaque condensée ; avec la collaboration de Cahours, il publiait une suite de mémoires, devenus classiques, sur l'alcool allylique, l'essence de moutarde et les phosphines, que Thénard avait découvertes sans reconnaître leur véritable nature ; enfin il découvrait les bases éthyléniques phosphorées et arseniées.

C'est pendant ce séjour prolongé en Angleterre que Hofmann eut l'occasion de venir, à plusieurs reprises, visiter les savants français, dont quelques-uns étaient déjà ses amis ; depuis longtemps il était en correspondance avec Cahours et il s'était lié avec Wurtz pendant son court passage au laboratoire de Giessen ; là, l'assistant et l'élève avaient plus d'une fois savouré ensemble, chez Liebig, le fameux vin blanc du maître dont Hofmann aimait encore à se souvenir dans ses dernières années.

Son premier voyage à Paris date de 1851 ; en compagnie de Thomas Graham et de Wurtz il commence, en joyeux touriste, par visiter la ville et tous ses environs ; le hasard veut qu'il se trouve à Saint-Cloud juste un jour de fête. « Là, dit-il dans le récit humoristique qu'il fait de son excursion, tout le monde a un mirilton (eine kleine schnarrende Rohrpfeife) à la bouche, si bien que, ne pouvant résister au désir de prendre part à ce grand concert, nous dûmes nous procurer chacun, moyennant cinq sous, l'un de ces petits instruments, que nous torturâmes à l'envi pendant notre retour. »

Puis, toujours accompagné de Graham et de Wurtz, qui lui ouvrent toutes les portes, il va voir Biot, Thénard, Chevreul, Dumas, Pelouze, Regnault, etc. Partout, avec la même cordialité, on le retient, soit à déjeuner, soit à dîner, et dans les derniers temps de sa vie il parlait encore de l'invitation que le baron Thénard avait adressée de sa maison de Fontenay-aux-Roses à « Monsieur Graham et son ami ». Là, dans un véritable « festin de Lucullus, où les vins les plus nobles coulaient par torrents », il rencontra Boussingault, Balard, Péligot, Sainte-Claire Deville, Kuhlmann, Ebelmen, Frémy et son ami Cahours, presque-tout le Paris chimique, disait Thénard, sauf *les deux*.

« Il est étrange de voir, observe-t-il sur ce mot, combien le cours des années modifie l'opinion ; *les deux* n'étaient rien moins que Gerhardt et Laurent, dont l'heure n'était pas encore venue. Ces éminents chercheurs, qui ont exercé une si puissante influence sur les progrès de la chimie, n'avaient que peu de rapports avec leurs contemporains, bien qu'ils fussent à Paris depuis quelque temps déjà ; une sorte d'interdit semblait planer sur eux. Wurtz lui-même, compatriote de Gerhardt et manifestement gagné à ses vues par la traduction qu'il venait de faire du *Précis de chimie organique*, n'était pas sans désapprouver leur polémique agressive ; aussi, parmi les hôtes de Thénard, y en avait-il à peine un (Cahours) qui leur fût sympathique. »

Malgré les honneurs qui l'entouraient et la haute situation qu'il avait acquise en Angleterre, Hofmann espérait toujours pouvoir revenir dans son pays et y fonder un enseignement conforme à l'état actuel de la science. L'occasion du retour se présenta en 1864 avec une vacance à l'Université de Bonn ; depuis quelques mois il dirigeait, de Londres, l'installation du laboratoire qu'il croyait être bientôt le sien quand la chaire de Berlin devint libre à son tour, par la mort de Eilhard Mitscherlich ; on la lui proposa et c'est, comme on le sait, à Berlin que Hofmann effectuait sa rentrée, dans le premier semestre de l'année 1865.

Son activité merveilleuse devait encore s'y manifester par une suite de communications des plus intéressantes sur les densités de vapeurs, sur l'aldéhyde méthylique, sur la transformation des amides en amines primaires et en nitriles, sur un nouveau mode de production des carbylamines, etc.

Dans tous ses travaux, Hofmann est resté expérimentateur plus que théoricien et on l'a rarement vu prendre parti pour quelque doctrine nouvelle avant que celle-ci n'ait reçu la sanction définitive de l'expérience ; comme professeur, il fut incomparable. L'enseignement était pour lui une joie ; l'exposé d'une découverte importante, la réussite même d'une expérience de cours lui causait un plaisir véritable et toujours nouveau, aussi ne pouvait-il comprendre qu'on pût, à l'amphithéâtre, négliger de fournir la démonstration directe de chaque fait annoncé. C'est ce sentiment qui le conduisit à imaginer les appareils bien connus à l'aide desquels on montre aujourd'hui partout la composition en volume de l'eau, de l'acide chlorhydrique, du gaz ammoniac, etc. Quelquefois, quand il voulait instituer quelque expérience nouvelle, il lui arrivait d'oublier le temps ; on le retrouvait alors dans la salle de cours, le lendemain matin, heureux si ses essais avaient

réussi ; il tenait surtout à ce que son enseignement ne subit jamais d'interruption, et lorsque, en 1872, il dut quitter Berlin pour aller prendre part aux opérations du jury, à l'exposition de Vienne, il n'hésita pas, pour terminer son cours de chimie organique, à faire par jour deux leçons de deux heures chacune.

Sous un pareil maître, les élèves ne pouvaient manquer d'apprendre beaucoup ; ils lui prêtaient d'ailleurs une attention rare, et l'architecte Zastrow, de Berlin, disait un jour à M. Will qu'il ne connaissait pas d'amphithéâtre, en dehors de celui d'Hofmann, dont les tables eussent si peu de marques de la « Schnitzlust » des étudiants.

En résumé, toutes les entreprises d'Hofmann ont réussi, grâce surtout à sa tenacité et à sa puissance extraordinaire de travail ; sa vie a été régulièrement heureuse ; la mort, qu'il envisageait sans crainte, du reste, est venu le surprendre, subitement, au retour d'un voyage en Italie, alors que, malgré ses 74 ans, il était encore en possession de toute son énergie intellectuelle.

Quinze jours auparavant il exprimait à M. Friedel ses regrets de ne pouvoir prendre part aux discussions du Congrès de chimie qui allait s'ouvrir à Genève, la société chimique Allemande s'apprêtait à célébrer solennellement son vingt-cinquième anniversaire, sous la présidence de son illustre fondateur. La perte qu'elle vient de faire a été ressentie partout, et nous saluons avec elle le souvenir du savant à qui la science doit beaucoup, du professeur à qui l'enseignement doit peut-être davantage encore, enfin de l'homme qui sut rendre justice aux novateurs tels que Laurent et Gerhardt et élever les monuments que nous connaissons tous à la mémoire de Dumas et de Wurtz.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Reconnue établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864.)

RAPPORT SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

POUR L'EXERCICE 1892,

Par une commission composée de

MM. A. BÉHAL, A. CARNOT, G. SALET et LE BEL, *rapporteur*.

MESSIEURS,

Nous vous présentons, dans la forme habituelle, le résumé de la situation financière de la Société chimique, d'après les documents qui nous ont été fournis par notre Trésorier :

Recettes en 1891.

	fr.	c.
Excédent de recettes de l'exercice 1891.	1 458	38
Cotisations perçues en 1892	15 585	90
Souscriptions perpétuelles.	400	»
Versements de la Chambre syndicale des Produits chimiques (cotisations des membres de la section in- dustrielle).	3 384	25
Don de M. Holzer	1 000	»
Intérêts des obligations de chemins de fer.	4 111	20
Vente de bijoux dépendant de la succession Silva. . .	450	»
Reliquat du compte de M. Fauchey, notaire, dans la succession Silva	2 238	30
Remboursement d'une obligation du chemin de fer d'Orléans sortie au tirage	492	05

II BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

COMPTÉ MASSON.	Redevance payée par M. Masson, éditeur du <i>Bulletin</i> , pour 402 abonnements en dehors de la Société (à raison de 7 fr. par abonné).	2 814	,
	Vente de 2 tables 1858-1874 (à 15 fr.).	30	,
	Vente de 8 tables de la seconde série (à 20 fr.).	160	,
	Le tiers du produit des annonces.	95 65	
TOTAL des recettes.		32 219	73

Dépenses en 1891

Appointments : du secrétaire général	2 400	,	
— de l'agent de la Société	600	,	
— du bibliothécaire	300	,	
Loyer de la salle des séances	800	,	
Location de la salle de la Société d'encouragement pour deux séances.	100	,	
Gratification au concierge de cette Société	10	,	
Gratifications : à l'agent de la Société.	75	,	
— au concierge	20	,	
— au facteur de la poste.	10	,	
Alfranchissements et ports remboursés :			
A M. Hanriot	115	,	
A l'agent de la Société	199 55		
Timbres-poste et timbres de quittances	42 70		
Frais de recouvrement :			
Indemnité à l'agent pour travail suppl.	100	,	
Droits retenus par la poste	80 33		
Payé à M. Schneider pour rédaction de la table des auteurs et des matières, tomes V et VI, 1891	652	,	
Envoyé à M. Sarrazin, à Genève, pour la collection des Archives des sciences physiques et naturelles	100	,	
Frais	1	,	
Payé à M. Buisine pour fournitures de clichés.	14 50		
Payé à M. le Dr Brochin pour soins donnés à M. Silva.	100	,	
Achat de 2 obligations du chemin de fer d'Orléans.	940 10		
Factures : Legeay, imprimeur.	129	,	
— Gallimard, imprimeur.	12	,	
— Monchon, graveur	5	,	
— Wendeling, relieur	119	,	
A reporter.	7 487	43	

RAPPORT SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER.

III

Report fr. c.
7 487 43

Tampon. 4 »

Reliquat du banquet annuel 10 »

COMPTE MASSON.	550 abonnements servis aux socié- taires (à 14 fr.)	7 700 »	}	8 626 »
	25 abonnements servis aux socié- taires (à 12 fr.)	300 »		
	25 abonnements servis aux socié- taires (à 10 fr.)	250 »		
	47 abonnements servis aux socié- taires (à 8 fr.)	376 »		
	Frais de distribution à 111 étrangers.	366 80		
	Frais de rédaction : tome VII.	2 759 »	}	6 135 »
	tome VIII	3 376 »		
	46 feuilles supplémentaires à 100.	4 600 »		
	Procès-verbaux des séances.	250 »		
	Factures : Chêne Longuet (Portraits).	80 »	}	112 »
	— Fommarty (Circulaires et bul- letins de vote).	32 »		
	Notice Étard.	30 »		
	Journaux servis à la rédaction (278 fr. 70), à la charge de M. Masson.			» »

TOTAL 27 058 48

Excédent des recettes de l'exercice 1892 5 161 25

TOTAL des dépenses. 32 219 73

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1^{er} janvier 1892. 75

Jetons reçus en payement dans l'année. 502

Jetons émis dans le courant de l'année 200

TOTAL 777

Jetons distribués en 1891. 705

Jetons en caisse au 31 décembre 1891 72

TOTAL 777

Rapport sur le budget de 1892.

Notre compte de 1892 se liquide avec un bénéfice de 5161 fr. 25. Il importe néanmoins de faire remarquer que cet excédent est dû uniquement à des ressources extraordinaires.

IV BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

D'abord il faut en retrancher les sommes suivantes qui doivent forcément rentrer dans le capital placé, à savoir :

Une souscription de membre donataire et une de	fr. c.
membre perpétuel.	1 400 ,
Vente des bijoux de la succession Silva	450 ,
Reliquat de cette succession	2 238 50
Remboursement d'une obligation Orléans	492 05
TOTAL	3 580 35

Si à cette somme on ajoute les autres revenus extraordinaires :

Excédent du compte de 1891	1 458 38
Souscription des membres industriels	3 384 25

On arrive au total des ressources extraordinaires . 8 422 98

Il en faut déduire les dépenses extraordinaires qui sont :

Rédaction des tables décennales.	652 ,
Achat de la collection des archives de Genève	101 ,
Pour le médecin de M. Silva	100 ,
Achat de 2 obligations Orléans	940 10
TOTAL	1 793 10

Le budget extraordinaire apporte donc un bénéfice de 6 629 88
et le budget ordinaire serait en perte de 1 468 63

La situation n'est donc pas encore entièrement normale, néanmoins en raison de ce fait que les frais de la table décennale sont faits et que la vente rapportera un bénéfice certain, on pourrasans difficulté continuer la publication des feuilles supplémentaires qui nous permettent de rester au courant des publications étrangères.

La commission propose de voter des remerciements à M. Petit, notre trésorier, dont le zèle a fortement contribué à la bonne situation actuelle.

Le Rapporteur,
LE BEL.

412
COUNTWAY LIBRARY
HC 1J1W *

